



New perovskite-type solid electrolyte

Patent number: DE19814106
Publication date: 1998-10-22
Inventor: KAWATSU SHIGEYUKI (JP); FUKUI TAKEHISA (JP);
OHARA SATOSHI (JP); OGAWA MITSUE (JP)
Applicant: TOYOTA MOTOR CO LTD (JP); JAPAN FINE
CERAMICS CENTER NAG (JP)
Classification:
- **International:** *B01D53/32; G01N27/407; H01M8/06; H01M8/12;*
H01M8/04; B01D53/32; G01N27/407; H01M8/06;
H01M8/12; H01M8/04; (IPC1-7): H01M8/12;
G01N27/409; H01M8/06
- **European:** B01D53/32E; G01N27/407C; H01M8/06B2; H01M8/06C;
H01M8/12B; H01M8/12E2
Application number: DE19981014106 19980330
Priority number(s): JP19970098072 19970331

Also published as:

 JP10284108 (A)
 CA2232737 (C)

Report a data error here

Abstract of DE19814106

A novel solid electrolyte has a perovskite structure which contains either (a) alkaline earth metal sites occupied by barium, rare earth metal sites occupied by praseodymium and another rare earth metal (preferably gadolinium or cerium and another rare earth metal, preferably gadolinium), and oxygen; or (b) alkaline earth metal sites occupied by barium and another alkaline earth metal (preferably magnesium or calcium), rare earth metal sites occupied by cerium and another rare earth metal (preferably gadolinium or praseodymium and another rare earth metal, preferably gadolinium), and oxygen. Also claimed are (i) solid ceramic fuel cells, direct methanol fuel cells, hydrogen pumps, oxygen concentration sensors, vapour concentration sensors and fuel cell systems containing the above solid electrolyte; (ii) a direct methanol fuel cell including a proton conductive solid electrolyte formed by sintering a mixture of metal compounds, at least one of which is a metal oxide; and (iii) hydrogen separation and supply equipment which has a hydrogen pump including the above solid electrolyte.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

BA



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 14 106 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/12
H 01 M 8/06
G 01 N 27/409

21 Aktenzeichen: 198 14 106.8
22 Anmeldetag: 30. 3. 98
43 Offenlegungstag: 22. 10. 98

DE 198 14 106 A 1

30 Unionspriorität:
P 9-98072 31. 03. 97 JP

71 Anmelder:
Toyota Jidosha K.K., Toyota, Aichi, JP; Japan Fine
Ceramics Center, Nagoya, Aichi, JP

74 Vertreter:
WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,
KAISER, POLTE, KINDERMANN, Partnerschaft,
85354 Freising

72 Erfinder:
Kawatsu, Shigeyuki, Susono, Shizuoka, JP; Fukui,
Takehisa, Nagoya, Aichi, JP; Ohara, Satoshi,
Nagoya, Aichi, JP; Ogawa, Mitsue, Nagoya, Aichi,
JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Festelektrolyte ebenso wie Brennstoffzellen, Wasserstoffpumpen, Sauerstoffkonzentrationssensoren und Dampfkonzentrationssensoren, die die Festelektrolyte verwenden

57 Ein Festelektrolyt der vorliegenden Erfindung besitzt eine Perowskitstruktur, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff enthält, worin Barium (Ba) auf dem Erdalkalimetallplatz vorkommt und Praseodym (Pr) und wenigstens ein anderes Seltenerdmetall auf dem Seltenerdmetallplatz vorkommt. Dieser Festelektrolyt besitzt exzellente Protonenleitfähigkeit und Sauerstoffionenleitfähigkeit und zeigt hohe elektrische Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich von 400 bis 700°C. Dieser Festelektrolyt wird verwendet, um Brennstoffzellen, eine Wasserstoffpumpe, einen Sauerstoffkonzentrationssensor und einen Dampfkonzentrationssensor zu konstruieren, welche vorteilhafterweise in dem obigen Temperaturbereich betrieben werden.

DE 198 14 106 A 1



Die vorliegende Erfindung betrifft Festelektrolyte ebenso wie Brennstoffzellen, Wasserstoffpumpen, Sauerstoffkonzentrationsensoren und Dampfkonzentrationsensoren, die die Festelektrolyte verwenden. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Festelektrolyte mit Protonenleitfähigkeit in einer vorbestimmten Umgebung, ebenso wie Brennstoffzellen, Wasserstoffpumpen, Sauerstoffkonzentrationsensoren und Dampfkonzentrationsensoren, die solche Festelektrolyte verwenden.

Bekannte Festelektrolyte umfassen yttriumoxidstabilisiertes Zirkoniumoxid (im Folgenden mit YSZ abgekürzt), welches eine sauerstoffionenleitende Substanz ist, und Kationenaustauschfilme (wie zum Beispiel ein Nafionfilm, der von du Pont hergestellt wird), die hauptsächlich aus Polytetrafluorethylen bestehen. Diese Festelektrolyte werden verwendet, zum Beispiel, als der Elektrolyt von Brennstoffzellen. Die Anwendung bzw. Verwendung solch eines Festelektrolyten für den Elektrolyten von Brennstoffzellen ermöglicht es, daß alle Hauptkomponenten der Feststoffzellen aus Festkörpern gemacht sind. Dies hält die Brennstoffzellen frei von Leckverlusten und vereinfacht die Struktur der Brennstoffzellen, wodurch langlebige Brennstoffzellen kleiner Größe realisiert werden.

Wie bekannt ist, ist ein Polymerelektrolytfilm mit Protonenleitfähigkeit, wie zum Beispiel der Nafionfilm, als eine Wasserstoffpumpe geeignet, außer als der Elektrolyt von Brennstoffzellen (zum Beispiel, JAPANESE PATENT LAYING-OPEN GAZETTE Nr. 5-242850). Die Wasserstoffpumpe nutzt die Protonenleitfähigkeit des Polymerelektrolytfilms aus und separiert eine vorbestimmte Menge von Wasserstoff aus einem Wasserstoff-enthaltenden Gas dadurch, daß dem Elektrolytfilm eine bestimmte Menge an Elektrizität zugeführt wird. Das Anlegen einer Spannung an den Elektrolytfilm bewirkt, daß sich die Protonen in einer Richtung entgegengesetzt zu der Richtung des Anlegens der Spannung in dem Elektrolytfilm bewegen und an der gegenüberliegenden Oberfläche des Elektrolytfilms wieder zu Wasserstoff werden. Die auf diese Weise erzeugte Menge an Wasserstoff hängt von der Elektrizitätsversorgung durch den Elektrolytfilm hindurch ab. Das Steuern der Elektrizitätsversorgung durch den Elektrolytfilm hindurch reguliert auf diese Weise die Menge und den Druck des aus einer gasförmigen Mischung separierten Wasserstoffs.

Andere bekannte protonenleitende Festelektrolyte als die obigen Kationenaustauschfilme umfassen Festkeramikelektrolyte, die aus Perowskit-Oxiden bestehen (zum Beispiel, JAPANESE PATENT LAYING-OPEN GAZETTE Nr. 4-34862 und Nr. 64-87510). Die Perowskit-Oxide, wie zum Beispiel $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ und $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$, sind in diesen Referenzen offenbart. Diese Keramikoxidmaterialien sind zur Herstellung von Festkeramik-Brennstoffzellen bzw. Festoxid-Brennstoffzellen geeignet, die bei hohen Temperaturen von nicht weniger als mehreren hundert Grad Celsius betrieben werden. Wie die Polymerelektrolytfilme vereinfachen diese Keramikmaterialien die Struktur von Brennstoffzellen.

Es ist jedoch erforderlich, die bekannten protonenleitenden Festkeramikelektrolyte, die aus den Perowskit-Oxiden bestehen, auf die hohen Temperaturen von 850 bis 1000°C aufzuheizen, um die hinreichende Protonenleitfähigkeit als der Elektrolyt der Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzellen zu gewährleisten. Diese Festelektrolyte zeigen nicht genügende Protonenleitfähigkeit für die Brennstoffzellen bei den Temperaturen, die niedriger als dieser Temperaturbereich sind. Obwohl die Betriebstemperatur der Brennstoffzellen auf diesen Temperaturbereich aufgeheizt werden

sollte, um das hinreichende Leistungsverhalten sicherzustellen, verlängert die hohe Betriebstemperatur unerwünschterweise die Zeitspanne, die für das Aufheizen oder Abkühlen der Brennstoffzellen bei einem Start oder einem Anhalten der Brennstoffzellen erforderlich ist. Die Komponenten der Brennstoffzellen sollten aus einem speziellen wärmebeständigen Material gemacht sein, das im Betriebstemperaturbereich stabil ist. Das spezielle wärmebeständige Material erhöht die Herstellungskosten und beeinträchtigt die praktische Verwendung von Festelektrolyten. Ein großer Unterschied zwischen der Temperatur der Brennstoffzellen im Betrieb und der Temperatur bei einem Anhalten erhöht die Wärmespannung (infolge des Unterschieds im Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen den jeweiligen Komponenten der Brennstoffzellen), mit der diese Komponenten beaufschlagt werden, und verschlechtert die Haltbarkeit bzw. Lebensdauer der Brennstoffzellen.

Die Betriebstemperatur der kationenleitenden Polymerelektrolytfilme, die die hinreichende Protonenleitfähigkeit gewährleistet, liegt bei 80 bis 100°C. Irgendwelche Probleme infolge der hohen Betriebstemperatur treten bei solchen bekannten Polymerelektrolyten nicht auf, obwohl diese eine geringere Stärke als die Keramikpolymerelektrolyte besitzen. Eine Wasserstoffpumpe, die den Polymerelektrolyten umfaßt, kann somit den separierten Wasserstoff nicht bis zu einem erwünschten hohen Niveau unter Druck setzen.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen neuartigen Festelektrolyten bereitzustellen, der in einem niedrigeren Temperaturbereich als bekannte Festelektrolyte betrieben wird.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Brennstoffzellen, die den Festelektrolyten aufweisen, in die Lage zu versetzen, in einem Temperaturbereich betrieben zu werden, der kein spezielles wärmebeständiges Material erfordert.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Wasserstoffpumpe mit hinreichender Stärke bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neuartige Anwendungen des Festelektrolyten vorzuschlagen.

Die Lösung dieser Aufgaben erfolgt durch die Merkmale der Ansprüche 1, 9, 14-19, 21, 24, 26, 28, 29, 32, 34, 37, 39, 43, 44, 47 und 49.

Erfindungsgemäß wird ein erster Festelektrolyt mit einer Perowskitstruktur bereitgestellt, der einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, worin der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Praseodym (Pr) und wenigstens einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.

Der erste so aufgebaute Festelektrolyt zeigt Protonenleitfähigkeit in einer Wasserstoff- oder Dampfenthaltenden Atmosphäre und Sauerstoffionenproduktivität in einer Sauerstoff-enthaltenden Atmosphäre. Dieser Festelektrolyt ist dementsprechend geeignet, zum Beispiel, als der Elektrolyt von Festkeramik-Brennstoffzellen bzw. Festoxid-Brennstoffzellen. In dem ersten Festelektrolyt kann das wenigstens eine andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) umfassen.

Gemäß einer vorteilhaften Anwendung beträgt die elektrische Leitfähigkeit einer Elektrolytschicht, die aus dem ersten Festelektrolyten besteht, in einem Temperaturbereich von 400 bis 700°C nicht weniger als 1×10^{-2} S/cm, wenn eine Seite der Elektrolytschicht Wasserstoff und die andere Seite der Elektrolytschicht Luft ausgesetzt ist. Festkeramik-Brennstoffzellen bzw. Festoxid-Brennstoffzellen, die den



Festelektrolyten aufweisen, können eine hinreichende elektromotorische Kraft in diesem Temperaturbereich erzeugen.

Gemäß einer anderen vorteilhaften Anwendung ist die elektrische Leitfähigkeit des ersten Festelektrolyten in einem Temperaturbereich von 400 bis 700°C nicht geringer als 1×10^{-2} S/cm in einer Atmosphäre aus wenigstens Luft oder angefeuchtem Wasserstoff. Eine Wasserstoffpumpe, ein Dampfkonzentrationsensor und ein Sauerstoffkonzentrationsensor nutzen die Protonenleitfähigkeit oder die Sauerstoffionenleitfähigkeit dieses Festelektrolyten aus und werden vorteilhafterweise in dem obigen Temperaturbereich betrieben.

In dem ersten Festelektrolyten der vorliegenden Erfindung kann das wenigstens eine andere Seltenerdmetall Cer (Ce) und ein anderes spezifisches Seltenerdmetall umfassen. Das andere spezifische Seltenerdmetall ist zum Beispiel Gadolinium (Gd).

Gemäß einer vorteilhaften Anwendung ist die elektrische Leitfähigkeit solch eines Festelektrolyten in einem Temperaturbereich von 600 bis 800°C in einer Atmosphäre aus Luft nicht geringer als 1×10^{-2} S/cm.

Die vorliegende Erfindung ist ebenfalls auf einen zweiten Festelektrolyten mit einer Perowskitstruktur gerichtet, der einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, worin der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem anderen Erdalkalimetall besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und wenigstens einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.

Der so aufgebaute zweite Festelektrolyt zeigt Protonenleitfähigkeit in einer Wasserstoff- oder Dampfenthaltenden Atmosphäre und Sauerstoffionenproduktivität in einer Sauerstoff-enthaltenden Atmosphäre. Dieser Festelektrolyt ist demgemäß geeignet, zum Beispiel, als der Elektrolyt von Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzellen. In dem zweiten Festelektrolyten kann das wenigstens eine andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) umfassen. In einem anderen Beispiel kann das wenigstens eine andere Seltenerdmetall Praseodym (Pr) und ein anderes spezifisches Seltenerdmetall umfassen. Das andere spezifische Seltenerdmetall ist zum Beispiel Gadolinium (Gd). Gemäß einer vorteilhaften Anwendung ist das andere Erdalkalimetall Magnesium (Mg) oder Kalzium (Ca).

Die vorliegende Erfindung ist des weiteren auf eine Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzelle gerichtet, die ein Paar von Gasdiffusionselektroden aufweist und eine Elektrolytschicht, die aus einem Festelektrolyten besteht, der zwischen dem Paar von Gasdiffusionselektroden eingefügt ist, wobei eine elektromotorische Kraft durch die Festkeramik-Brennstoffzelle erzeugt wird, in der eine der Gasdiffusionselektroden einem gasförmigen Brennstoff ausgesetzt ist, der wenigstens Wasserstoff enthält, und die andere der Gasdiffusionselektroden einem oxidierenden Gas ausgesetzt ist, das wenigstens Sauerstoff enthält, worin der Festelektrolyt entweder der erste Festelektrolyt oder der zweite Festelektrolyt der vorliegenden Erfindung ist.

Da der Festelektrolyt bei niedrigeren Temperaturen als die bekannten Festelektrolyten hinreichende elektrische Leitfähigkeit zeigt, erzeugt die Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung im Vergleich mit den Festkeramik-Brennstoffzellen nach dem Stand der Technik eine hinreichende elektromotorische Kraft in einem niedrigeren Betriebstemperaturbereich (zum Beispiel 400 bis 700°C). Dieser niedrigere Betriebs temperaturbereich der Festkeramik-Brennstoffzelle ermöglicht es den anderen Komponenten der Brennstoffzelle als dem Festelektrolyten aus einem metallischen Material gemacht zu werden, wie

zum Beispiel rostfreier Stahl. Für die Komponenten der Brennstoffzelle ist somit kein spezielles wärmebeständiges Material erforderlich. Dieser niedrigere Betriebstemperaturbereich der Festoxid-Brennstoffzelle verringert die Wärmespannung, mit der die Komponenten der Brennstoffzelle im Prozeß des Aufheizens oder Abkühlens der Brennstoffzelle bei einer Inbetriebnahme oder einem Anhalten beaufschlagt werden, wodurch der Brennstoffzelle hinreichende Haltbarkeit bzw. Lebensdauer gegeben wird. Der gasförmige Brennstoff, der wenigstens Wasserstoff enthält, kann ein wasserstoffreiches Gas sein, das durch Reformieren eines Kohlenwasserstoff-Rohbrennstoffs erzeugt wurde, oder Wasserstoff hoher Reinheit.

Die vorliegende Erfindung stellt eine erste direkte Methanol-Brennstoffzelle bereit, die ein Paar von Elektroden aufweist und eine Elektrolytschicht, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, der zwischen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei eine elektromotorische Kraft von der ersten direkten Methanol-Brennstoffzelle erzeugt wird, in der eine der Elektroden Methanol als einem Brennstoff ausgesetzt ist und die andere der Elektroden einem oxidierenden Gas ausgesetzt ist, das wenigstens Sauerstoff enthält,

wobei der Festelektrolyt gebildet wird, indem man eine Mischung aus einer Vielzahl von Metallverbindungen sintert, wobei wenigstens eine der Vielzahl von Metallverbindungen ein Metalloxid ist.

In der ersten direkten Methanol-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung besteht der Festelektrolyt aus einem gesintertem Körper aus Metallverbindungen, so daß das Methanol nicht durch den Festelektrolyten hindurchdringt. Die Methanol-Undurchlässigkeit gewährleistet die hinreichende Nutzungseffizienz und verringert die Haltbarkeit der Kathode nicht. Die Struktur, die eine direkte Zuführung von Methanol als einem Brennstoff zu der Anode ermöglicht, erfordert keinen Reformierer zur Umwandlung eines Rohbrennstoffes, wie zum Beispiel Methanol, und erzeugt ein wasserstoffreiches Gas. Dies vereinfacht die Struktur der Brennstoffzelle.

Die vorliegende Erfindung stellt ebenfalls eine zweite direkte Methanol-Brennstoffzelle bereit, die ein Paar von Elektroden aufweist und eine Elektrolytschicht, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, der zwischen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei eine elektromotorische Kraft von der zweiten direkten Methanol-Brennstoffzelle erzeugt wird, in der eine der Elektroden Methanol als einem Brennstoff ausgesetzt ist und die andere der Elektroden einem oxidierenden Gas ausgesetzt ist, das wenigstens Sauerstoff enthält,

worin der Festelektrolyt der erste Festelektrolyt der vorliegenden Erfindung ist.

Die vorliegende Erfindung stellt ebenfalls eine dritte direkte Methanol-Brennstoffzelle bereit, die ein Paar von Elektroden aufweist und eine Elektrolytschicht, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, der zwischen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei eine elektromotorische Kraft von der dritten direkten Methanol-Brennstoffzelle erzeugt wird, in der eine der Elektroden Methanol als einem Brennstoff ausgesetzt ist und die andere der Elektroden einem oxidierenden Gas ausgesetzt ist, das wenigstens Sauerstoff enthält, wobei der Festelektrolyt der zweite Festelektrolyt der vorliegenden Erfindung ist.

Die zweite und die dritte direkte Methanol-Brennstoffzellen der vorliegenden Erfindung üben die folgenden Effekte aus, zusätzlich zu denselben Effekten wie jene der oben diskutierten ersten direkten Methanol-Brennstoffzelle. Da der Festelektrolyt bei niedrigeren Temperaturen als die bekann-



ten Festelektrolyten hinreichende elektrische Leitfähigkeit zeigt, erzeugen die zweiten und die dritten direkten Methanol-Brennstoffzellen der vorliegenden Erfindung, verglichen mit den Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzellen nach dem Stand der Technik, in einem niedrigeren Betriebstemperaturbereich (zum Beispiel 400 bis 700°C) eine hinreichende elektromotorische Kraft. Dieser niedrigere Betriebs-
temperaturbereich der direkten Methanol-Brennstoffzellen ermöglicht es den anderen Komponenten der Brennstoffzellen als dem Festelektrolyten aus einem metallischen Material gemacht zu sein, wie zum Beispiel rostfreiem Stahl. Für die Komponenten der Brennstoffzellen sind folglich keine speziellen wärmebeständigen Materialien erforderlich. Der niedrigere Betriebstemperaturbereich dieser direkten Methanol-Brennstoffzellen verringert die Wärmespannung, mit der die Komponenten der Brennstoffzellen im Prozeß des Aufheizens oder Abkühlens der Brennstoffzellen bei der Inbetriebnahme oder einem Anhalten bzw. Stop beaufschlagt werden, wodurch die Brennstoffzellen eine hinreichende Haltbarkeit bzw. Lebensdauer bekommen.

Die vorliegende Erfindung ist ebenfalls auf eine erste Wasserstoffpumpe gerichtet, die eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, und ein Paar von Elektroden, das heißt, eine Kathode und eine Anode, die auf beiden Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, wobei die erste Wasserstoffpumpe eine Zuführung eines Gases, das wenigstens Wasserstoff enthält, zu einer Seite der Elektrolytschicht mit der Kathode empfängt und Wasserstoff aus dem Gas separiert, wobei eine an der Elektrolytschicht über die Elektroden anliegende Spannung bewirkt, daß der in dem Gas enthaltene Wasserstoff ein Elektron verliert und ein Proton bildet, welches durch die Elektrolytschicht hindurchgeht, und ein Elektron aufnimmt, um an der anderen Seite der Elektrolytschicht mit der Anode wieder zu Wasserstoff zu werden, worin der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff umfaßt, wobei der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von wenigstens einem der Elemente Cer (Ce) und Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.

Gemäß einer vorteilhaften Anwendung der ersten Wasserstoffpumpe ist das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd).

Die vorliegende Erfindung ist weiterhin auf eine zweite Wasserstoffpumpe gerichtet, die eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, und ein Paar von Elektroden, das heißt, eine Kathode und eine Anode, die auf beiden Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, wobei die zweite Wasserstoffpumpe eine Zuführung eines Gases, das wenigstens Wasserstoff enthält, zu einer Seite der Elektrolytschicht mit der Kathode empfängt und Wasserstoff aus dem Gas separiert, wobei eine an der Elektrolytschicht über die Elektroden anliegende Spannung bewirkt, daß der in dem Gas enthaltene Wasserstoff ein Elektron verliert und ein Proton bildet, welches durch die Elektrolytschicht hindurchgeht und ein Elektron aufnimmt, um an der anderen Seite der Elektrolytschicht mit der Anode wieder zu Wasserstoff zu werden, wobei der Festelektrolyt der zweite Festelektrolyt der vorliegenden Erfindung ist.

Die erste Wasserstoffpumpe oder die zweite Wasserstoffpumpe der vorliegenden Erfindung wird verwendet, um Wasserstoff aus einer Wasserstoff enthaltenden gasförmigen Mischung zu separieren und den separierten Wasserstoff bis zu einem erwünschten Niveau unter Druck zu setzen. Die in

diesen Wasserstoffpumpen enthaltene Elektrolytschicht besteht aus einem Festelektrolyten aus Metalloxiden mit einer Perowskitstruktur. Die Elektrolytschicht besitzt dementsprechend exzellente Stärke und ist hinreichend widerstandsfähig gegenüber der Belastung, die in dem Prozeß, den Wasserstoff unter Druck zu setzen, beaufschlagt wird. Diese Wasserstoffpumpen werden vorteilhafterweise in einem vorbestimmten Temperaturbereich betrieben, in dem der Festelektrolyt der Elektrolytschicht hinreichende Protonenleitfähigkeit zeigt.

In den ersten und den zweiten Wasserstoffpumpen der vorliegenden Erfindung kann eine Menge des aus dem Gas, das wenigstens Wasserstoff enthält, separierten Wasserstoffes reguliert werden, indem man eine Zuführung durch die Elektrolytschicht hindurch steuert. Diese Struktur ermöglicht die Separation einer erwünschten Menge von Wasserstoff und die Zunahme des Druckes des separierten Wasserstoffes bis zu einem erwünschten Niveau.

Die vorliegende Erfindung stellt ebenfalls eine erste Wasserstoffversorgungsvorrichtung zum Separieren von Wasserstoff aus einem wenigstens Wasserstoff-enthaltenden Gas und zum Zuführen des separierten Wasserstoffes nach draußen bereit, wobei die erste Wasserstoffversorgungsvorrichtung aufweist:

die erste Wasserstoffpumpe der vorliegenden Erfindung; ein Wasserstoffreservoir zum Speichern des von der ersten Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes; eine Wasserstoffseparationssteuereinheit zum Regulieren der an die Elektrolytschicht, die in der ersten Wasserstoffpumpe enthalten ist, angelegten Spannung, um so eine Menge des von der ersten Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes zu kontrollieren bzw. zu steuern; eine Wasserstoffspeichermeßeinheit zum Messen einer Menge des in dem Wasserstoffreservoir gespeicherten Wasserstoffes; und eine Wasserstoffspeicherregulationseinheit zum Abgeben eines Befehles an die Wasserstoffseparationssteuereinheit, auf der Grundlage der von der Wasserstoffspeichermeßeinheit gemessenen Menge des Wasserstoffes, und zum Bewirken, daß die Wasserstoffseparationssteuereinheit die Menge des von der ersten Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes steuert bzw. kontrolliert, wodurch die Menge des in dem Wasserstoffreservoir gespeicherten Wasserstoffes auf ein vorbestimmtes Niveau reguliert wird.

Die vorliegende Erfindung stellt ebenfalls eine zweite Wasserstoffversorgungsvorrichtung zum Separieren von Wasserstoff aus einem wenigstens Wasserstoff-enthaltenden Gas und zum Zuführen des separierten Wasserstoffes an die Außenwelt bereit, wobei die zweite Wasserstoffversorgungsvorrichtung aufweist:

die zweite Wasserstoffpumpe der vorliegenden Erfindung; ein Wasserstoffreservoir zum Speichern des von der zweiten Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes; eine Wasserstoffseparationssteuereinheit zum Regulieren der an die Elektrolytschicht, die in der zweiten Wasserstoffpumpe enthalten ist, angelegten Spannung, um so eine Menge des von der zweiten Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes zu kontrollieren bzw. zu steuern; eine Wasserstoffspeichermeßeinheit zum Messen einer Menge des in dem Wasserstoffreservoir gespeicherten Wasserstoffes; und eine Wasserstoffspeicherregulationseinheit zum Abgeben eines Befehles an die Wasserstoffseparationssteuereinheit, auf der Grundlage der von der Wasserstoffspeichermeßeinheit gemessenen Menge des Wasserstoffes, und zum Bewirken, daß die Wasserstoffseparationssteuereinheit die Menge des von der zweiten Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes steuert bzw. kontrolliert, wodurch die Menge des in



dem Wasserstoffreservoir gespeicherten Wasserstoffes auf ein vorbestimmtes Niveau reguliert wird.

In der ersten Wasserstoffversorgungsvorrichtung und der zweiten Wasserstoffversorgungsvorrichtung der vorliegenden Erfindung wird eine hinreichende Menge von Wasserstoff in dem Wasserstoffreservoir gespeichert. Diese Struktur ermöglicht es, daß eine benötigte Menge von Wasserstoff unverzüglich nach draußen bzw. zur Außenwelt zugeführt wird.

Die vorliegende Erfindung stellt einen Sauerstoffkonzentrationssensor bereit, der eine Konzentration von Sauerstoff, der in einem Zielgas enthalten ist, ermittelt, auf der Grundlage eines elektrischen Zustandes, der zwischen einem Paar von Elektroden auftritt, die über einer Elektrolytschicht angeordnet sind, welche aus dem ersten Festelektrolyten oder dem zweiten Festelektrolyten der vorliegenden Erfindung mit Sauerstoffionenleitfähigkeit besteht, wenn eine Seite der Elektrolytschicht einem Referenzgas mit einer vorbestimmten Sauerstoffkonzentration ausgesetzt wird und die andere Seite der Elektrolytschicht dem Zielgas mit einer unbekannten Sauerstoffkonzentration ausgesetzt wird. Der Sauerstoffkonzentrationssensor wird vorteilhafterweise in einem vorbestimmten Temperaturbereich (zum Beispiel 400 bis 700°C) betrieben, in dem der Festelektrolyt hinreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit zeigt.

Der elektrische Zustand, der zwischen den Elektroden auftritt, ist zum Beispiel eine elektromotorische Kraft, die zwischen den Elektroden erzeugt wird. Diese Struktur ermöglicht es, die Sauerstoffkonzentration in dem Zielgas zu ermitteln, indem man die elektromotorische Kraft mißt, wenn die Elektrolytschicht in eine Sauerstoffkonzentrationszelle zwischen dem Referenzgas und dem Zielgas gesetzt wird. Gemäß einer vorteilhaften Anwendung wird eine Zielgasdiffusionsbeschränkungseinheit in einem Zuführungsweg des Zielgases zum Beschränken der Zuführung des Zielgases, das dem Sauerstoffkonzentrationssensor zugeführt wird, angeordnet. Der Sauerstoffkonzentrationssensor dieser Struktur legt eine vorbestimmte Spannung zwischen den Elektroden an, die auf beiden Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, und mißt den Grenzstrom, der durch den Schaltkreis entsprechend der Sauerstoffkonzentration hindurchfließt, um so die Sauerstoffkonzentration in dem Targetgas zu ermitteln. Dies bedeutet, daß der Sauerstoffkonzentrationssensor vom Grenzstromtyp ist.

Die vorliegende Erfindung ist weiterhin auf einen ersten Dampfkonzentrationssensor mit einem protonenleitenden Festelektrolyten gerichtet, wobei der erste Dampfkonzentrationssensor aufweist:

eine Elektrolytschicht, die aus dem Festelektrolyten besteht und so angeordnet ist, daß eine Seite der Elektrolytschicht einem Referenzgas mit einer vorbestimmten Dampfkonzentration ausgesetzt ist und die andere Seite der Festelektrolytschicht einem Zielgas mit einer unbekannten Dampfkonzentration ausgesetzt ist;

ein Paar von Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind;

eine Detektionseinrichtung zum detektieren bzw. ermitteln eines elektrischen Zustandes, der zwischen den Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind, auftritt; und eine Dampfkonzentrationsermittlungseinrichtung zum Ermitteln einer Konzentration des Dampfes, der in dem Zielgas enthalten ist, auf der Grundlage des von der Detektionseinrichtung ermittelten bzw. detektierten elektrischen Zustandes,

wobei der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist,

wobei der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt

wird, und der Seltenerdmetallplatz von wenigstens einem der Elemente Cer (Ce) und Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.

5 In dem ersten Dampfkonzentrationssensor kann das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) sein.

Die vorliegende Erfindung ist ebenfalls auf einen zweiten Wasserdampfkonzentrationssensor mit einem protonenleitenden Festelektrolyten gerichtet, wobei der zweite Dampfkonzentrationssensor aufweist:

eine Elektrolytschicht, die aus dem Festelektrolyten besteht und so angeordnet ist, daß eine Seite der Elektrolytschicht einem Referenzgas mit einer vorbestimmten Dampfkonzentration ausgesetzt ist und die andere Seite der Festelektrolytschicht einem Zielgas mit einer unbekannten Dampfkonzentration ausgesetzt ist;

ein Paar von Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind;

eine Detektionseinrichtung zum detektieren bzw. ermitteln eines elektrischen Zustandes, der zwischen den Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind, auftritt; und eine Dampfkonzentrationsermittlungseinrichtung zum Ermitteln einer Konzentration des Dampfes, der in dem Zielgas enthalten ist, auf der Grundlage des von der Detektionseinrichtung ermittelten bzw. detektierten elektrischen Zustandes,

wobei der Festelektrolyt entweder der erste Festelektrolyt oder der zweite Festelektrolyt der vorliegenden Erfindung ist.

10 In den ersten und den zweiten Dampfkonzentrationssensoren der vorliegenden Erfindung erreicht, da der Festelektrolyt Protonenleitfähigkeit besitzt, der elektrische Zustand zwischen den Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind, einen vorbestimmten Zustand entsprechend der Dampfkonzentration in dem Targetgas. Die Dampfkonzentration in dem Zielgas wird folglich ermittelt, indem man den elektrischen Zustand detektiert bzw. ermittelt. Diese Dampfkonzentrationssensoren werden vorteilhafterweise in einem spezifischen Temperaturbereich betrieben, in dem der Festelektrolyt hinreichende Protonenleitfähigkeit zeigt. Zum Beispiel, wenn die Elektrolytschicht aus entweder dem ersten Festelektrolyten oder dem zweiten Festelektrolyten der vorliegenden Erfindung besteht, wird der Dampfkonzentrationssensor vorteilhafterweise in dem Temperaturbereich von 400 bis 700°C betrieben.

Der elektrische Zustand, der durch die Detektionseinrichtung detektiert wird, ist zum Beispiel eine zwischen den Elektroden erzeugte elektromotorische Kraft. Diese Struktur ermöglicht es, daß die Dampfkonzentration in dem Zielgas ermittelt wird, indem man die elektromotorische Kraft mißt, wenn die Elektrolytschicht in eine Dampfkonzentrationszelle zwischen dem Referenzgas und dem Zielgas gesetzt wird. Gemäß einer vorteilhaften Anwendung wird eine Zielgasdiffusionsbeschränkungseinheit in einem Zuführungsweg des Zielgases zum Beschränken der Zuführung des Zielgases, das dem Dampfkonzentrationssensor zugeführt wird, angeordnet. In dieser Struktur ist eine Variation bzw. Änderung in dem elektrischen Zustand, der von der Detektionseinrichtung detektiert wird, ein Grenzstrom, der durch den Schaltkreis entsprechend der Dampfkonzentration hindurchfließt, wenn eine vorbestimmte Spannung zwischen den Elektroden, die auf beiden Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, angelegt ist. Dies bedeutet, daß der Wasserdampfkonzentrationssensor vom Grenzstromtyp ist.

15 In einem ersten Brennstoffzellensystem der vorliegenden Erfindung wird ein durch Reformieren eines Kohlenwasserstoff-Rohbrennstoffes erzeugter wasserstoffreicher gasförmiger Brennstoff in entweder die erste Wasserstoffpumpe



oder die zweite Wasserstoffpumpe der vorliegenden Erfindung eingespeist, welche Wasserstoff aus dem gasförmigen Brennstoff separiert, und eine Vielzahl von Brennstoffzellen empfängt eine Zuführung des separierten Wasserstoffes und erzeugt eine elektromotorische Kraft. Wasserstoff hoher Reinheit wird zu den Brennstoffzellen zugeführt, welches dementsprechend die hohe Energieerzeugungseffizienz realisiert. Eine geeignete Kombination der Art des Rohbrennstoffes mit dem Prozeß des Reformierens des Rohbrennstoffes bewirkt, daß die Temperatur des durch die Reformierungs-Reaktion erzeugten gasförmigen Brennstoffes nahe bei der Betriebstemperatur der Wasserstoffpumpe liegt. Dies verringert effektiv die für das Aufheizen des gasförmigen Brennstoffes oder der Wasserstoffpumpe erforderliche Energie, wenn der gasförmige Brennstoff in die Wasserstoffpumpe eingespeist wird.

Gemäß einer vorteilhaften Anwendung weist das erste Brennstoffzellensystem der vorliegenden Erfindung des weiteren auf:

einen Wasserstofftank zum Speichern des durch die Wasserstoffpumpe aus dem gasförmigen Brennstoff separierten Wasserstoffes vor einer Zuführung zu den Brennstoffzellen; eine Wasserstoffspeichereinrichtung zum Messen einer in dem Wasserstofftank gespeicherten Menge von Wasserstoff; und eine Wasserstoffpumpensteuereinrichtung zum Kontrollieren bzw. Steuern der Zuführung von Elektrizität durch die Elektrolytschicht hindurch, die in der Wasserstoffpumpe enthalten ist, auf der Grundlage der Messung durch die Wasserstoffspeichereinrichtung, um so die Menge des in dem Wasserstofftank gespeicherten Wasserstoffes auf ein vorbestimmtes Niveau zu regulieren.

In dieser vorteilhaften Struktur wird der durch die Wasserstoffpumpe aus dem gasförmigen Brennstoff separierte Wasserstoff in dem Wasserstofftank gespeichert. Wenn die Menge des in die Brennstoffzellen einzuspeisenden Wasserstoffes mit bzw. bei einer Variation in der Belastung der Brennstoffzellen variiert wird, ermöglicht es diese Struktur, den Brennstoffzellen die erforderliche Menge an Wasserstoff unverzüglich zuzuführen.

In einem zweiten Brennstoffzellensystem der vorliegenden Erfindung verringert eine Kohlenmonoxidkonzentrationsverringerungseinheit die Konzentration von Kohlenmonoxid, das in einem durch Reformieren eines Kohlenwasserstoff-Rohbrennstoffes erzeugten reformierten Gas enthalten ist, und erzeugt einen gasförmigen Brennstoff mit einer verringerten Kohlenmonoxidkonzentration, der in die Brennstoffzellen eingespeist wird. Die Konzentration von Sauerstoff in dem in die Brennstoffzellen eingespeisten gasförmigen Brennstoff wird entweder durch den ersten Sauerstoffkonzentrationsensor oder den zweiten Sauerstoffkonzentrationsensor der vorliegenden Erfindung ermittelt. Die Zuführung des oxidierenden Gases, das in die Kohlenmonoxidkonzentrationsverringerungseinheit zum Oxidieren des Kohlenmonoxids in dem reformierten Gas eingespeist wird, wird gesteuert bzw. geregelt auf der Grundlage der Bestimmung bzw. Ermittlung durch den Sauerstoffkonzentrationsensor. Dies verhindert wirkungsvoll eine Überschufzuführung von Sauerstoff zu der Kohlenmonoxidkonzentrationsverringerungseinheit. Eine Zuführung des Überschufsaerstoff-enthaltenden gasförmigen Brennstoffes zu den Brennstoffzellen bewirkt, daß die oxidierende Reaktion des Wasserstoffes an einem Elektrodenkatalysator in den Brennstoffzellen weitergeht. Die geeignet kontrollierte bzw. gesteuerte Zuführung von oxidierendem Gas, das in die Kohlenmonoxidkonzentrationsverringerungseinheit eingespeist wird, verhindert, daß die Energie verschwenderisch verbraucht wird. Eine geeignete Kombination der Art des Roh-

brennstoffes mit dem Prozeß des Reformierens des Rohbrennstoffes bewirkt, daß die Temperatur des durch die Reformierungsreaktion erzeugten reformierten Gases nahe bei der Betriebstemperatur des Sauerstoffkonzentrationsensors liegt. Dies verringert wirkungsvoll die Energie, die zum Aufheizen des reformierten Gases oder des Sauerstoffkonzentrationsensors erforderlich ist, wenn das reformierte Gas in den Sauerstoffkonzentrationsensor eingespeist wird.

In einem dritten Brennstoffzellensystem der vorliegenden Erfindung ermittelt entweder der erste Dampfkonzentrationsensor oder der zweite Dampfkonzentrationsensor die Dampfkonzentration in einem gasförmigen Brennstoff, der durch Reformieren eines Kohlenwasserstoff-Rohbrennstoffes durch eine Dampfreformierungsreaktion erzeugt wird, vor einer Zuführung des gasförmigen Brennstoffes zu den Brennstoffzellen. Die Menge des Dampfes, der in einen Reformierer für die Dampfreformierungsreaktion eingespeist wird, wird gesteuert bzw. geregelt auf der Grundlage der Bestimmung bzw. Ermittlung durch den Dampfkonzentrationsensor. Dies verhindert wirkungsvoll eine Überschufzuführung von Dampf bzw. Wasserdampf zu dem Reformierer. Die geeignet kontrollierte bzw. gesteuerte Zuführung von Dampf, der in den Reformierer eingespeist wird, verhindert, daß die Energie verschwenderisch verbraucht wird. Eine Zuführung des Überschufdampf-enthaltenden gasförmigen Brennstoffes zu den Brennstoffzellen bewirkt, daß Dampf in einem Strömungsweg in den Brennstoffzellen kondensiert und den Strömungsweg blockiert. Eine geeignete Kombination der Art des Rohbrennstoffes mit dem Verhältnis bzw. Prozentsatz der Dampfreformierungsreaktion in dem Reformierer bewirkt, daß die Temperatur des durch die Reformierungsreaktion erzeugten gasförmigen Brennstoffes nahe bei der Betriebstemperatur des Dampfkonzentrationsensors liegt. Dies verringert effektiv bzw. wirkungsvoll die Energie, die zum Aufheizen des gasförmigen Brennstoffes oder des Dampfkonzentrationsensors erforderlich ist, wenn der gasförmige Brennstoff in den Dampfkonzentrationsensor eingespeist wird.

Die Unteransprüche beziehen sich auf vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

Weitere Einzelheiten, Merkmale, Aspekte und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen anhand der Zeichnungen; es versteht sich jedoch, daß die ausführliche Beschreibung und die beschriebenen spezifischen Ausführungsformen nur der Veranschaulichung dienen, da verschiedene Änderungen und Modifikationen innerhalb des Anwendungsbereichs der Erfindung für Fachleute aus dieser ausführlichen Beschreibung offensichtlich werden.

Es zeigen:

Fig. 1 ein Flußdiagramm, das einen Herstellungsprozeß von Festelektrolyten zeigt, als einer ersten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 eine graphische Darstellung, die die in der Atmosphäre von angefeuchteter Luft gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten der Festelektrolyten der ersten Ausführungsform zeigt;

Fig. 3 die in der Atmosphäre von angefeuchteter Luft bei der Temperatur von 600°C gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten von Festelektrolyten;

Fig. 4 eine graphische Darstellung, die die in der Atmosphäre von angefeuchtetem Wasserstoff gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten der Festelektrolyten der ersten Ausführungsform zeigt;

Fig. 5 eine graphische Darstellung, die die elektrischen Leitfähigkeiten von $\text{BaPr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ in der ersten Messung und in der zweiten Messung zeigt;

Fig. 6 eine graphische Darstellung, die die in der Atmo-



sphäre von angefeuchtetem Wasserstoff gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten der Festelektrolyten mit verschiedenen molaren Verhältnissen von Gd zeigt;

Fig. 7 eine schematische Struktur eines Stapels von Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzellen 20 als einer zweiten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 8 eine schematische Struktur einer Vorrichtung, die verwendet wird, um das Leistungsvermögen einer Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzelle, die einen Festelektrolyten der vorliegenden Erfindung aufweist, zu bewerten;

Fig. 9(A), (B), (C) und (D) die mit der Vorrichtung von Fig. 8 gemessenen Stromdichten und Spannungen in den Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzellen;

Fig. 10 die in der Atmosphäre der Brennstoffzellen gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten der Festelektrolyten;

Fig. 11 ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur eines Brennstoffzellensystems 30 als einer dritten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung veranschaulicht;

Fig. 12 das Prinzip einer Wasserstoffpumpe, die einen protonenleitenden Festelektrolyten aufweist, als eine vierte Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 13 eine schematische Struktur einer Vorrichtung 45 zum Messen der Protonendurchlässigkeit des Festelektrolyten der vorliegenden Erfindung;

Fig. 14 eine schematische Struktur einer Wasserstoffpumpe 50 gemäß der vierten Ausführungsform;

Fig. 15 eine schematische Veranschaulichung einer Wasserstoffpumpe 60 mit modifizierter Struktur;

Fig. 16 ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur eines Brennstoffzellensystems 70 als einer fünften Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung veranschaulicht;

Fig. 17(A) und (B) eine schematische Veranschaulichung einer Wasserstoffpumpe 110 als einer sechsten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 18 die Messungen der Sauerstoffionentransmissionsrate in Bezug auf einige Festelektrolyte;

Fig. 19 ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur eines Brennstoffzellensystems 120 als einer siebten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung veranschaulicht;

Fig. 20 das Prinzip einer Sauerstoffkonzentrationszelle;

Fig. 21 ein Flußdiagramm, das eine Luftzuführungssteuerroutine zum Steuern der Zuführung der Luft, die in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, zeigt;

Fig. 22 eine schematische Veranschaulichung eines Sauerstoffkonzentrationsensors 132A von modifizierter Struktur;

Fig. 23 ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur eines Brennstoffzellensystems 140 als einer achten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung veranschaulicht;

Fig. 24 ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur eines Brennstoffzellensystems 150 als einer neunten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung veranschaulicht;

Fig. 25 das Prinzip einer Dampfkonzentrationszelle;

Fig. 26 ein Flußdiagramm, das eine Dampfzuführungssteuerroutine zum Steuern der Zuführung von Dampf, der in die Reformiereinheit 154 eingespeist wird, zeigt;

Fig. 27 ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur eines Brennstoffzellensystems 160 als einer zehnten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung veranschaulicht; und

Fig. 28 eine schematische Veranschaulichung der Struktur eines Sauerstoffkonzentrationsensors 170, der in einer gekrümmten Gestalt ausgebildet ist.

Einige Arten, die vorliegende Erfindung auszuführen, werden unten als bevorzugte Ausführungsformen diskutiert. Das Folgende beschreibt ein Verfahren zum Herstellen von Festelektrolyten als einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und die Meßergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit dieser Festelektrolyte. Diese Ausführungsform bezieht sich auf $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{BaPr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0,2}\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$. $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ wird erhalten, indem man Praseodym (Pr) in BaPrO_3 , welches ein Perowskit-Oxid ist, teilweise durch Gadolinium (Gd) ersetzt, wohingegen $\text{BaPr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0,2}\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ erhalten werden, indem man das weitere Praseodym (Pr) in $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ teilweise durch Cer (Ce) ersetzt. Das Folgende beschreibt das Herstellungsverfahren dieser Festelektrolyte. Fig. 1 ist ein Flußdiagramm, das einen Herstellungsprozeß von jedem dieser Festelektrolyte zeigt. Diese Ausführungsform stellt die Festelektrolyten gemäß dem Festphasenreaktionsverfahren her, obwohl ein anderes Verfahren, wie zum Beispiel ein Flüssigphasenverfahren, alternativ angewendet werden kann, um die Festelektrolyten herzustellen.

Bariumcarbonat (BaCO_3), Praseodymoxid (Pr_2O_3) und Gadoliniumoxid (Gd_2O_3) werden als die Ausgangsmaterialien für die Synthese von $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ verwendet. $\text{BaPr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0,2}\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ werden erhalten, indem man das weitere Ceroxid (CeO_2) zu den obigen Materialien hinzufügt. Im Schritt S100 werden Pulvermischungen der entsprechenden Ausgangsmaterialien bei bzw. mit den molaren Verhältnissen des Bariums, Praseodyms, Cers und Gadoliniums entsprechend der obigen Zusammensetzungen (1 : 0,8 : 0 : 0,2, 1 : 0,4 : 0,4 : 0,2 und 1 : 0,2 : 0,6 : 0,2), hergestellt. Im nachfolgenden Schritt S110 wird jede Pulvermischung hinreichend Kugelmahlen mit Kunsthärzkugeln in Wasser als einem Lösungsmittel für wenigstens 24 Stunden unterworfen. Eine vorbestimmte Menge der Bariumkomponente verschwindet in dem Kalzinierungsprozeß und in dem Sinterprozeß (später diskutiert) bei der Herstellung der Festelektrolyte. In dieser Ausführungsform wird ein ungefähr 10%iger Extrakt der Bariumkomponente (Bariumcarbonat) im Prozeß des Herstellens einer jeden Pulvermischung hinzugefügt, um einen gesinteren Körper mit einem erwünschten molaren Verhältnis hervorzubringen bzw. zu ergeben. Nach dem hinreichenden Kugelmahlen wird die Mischung bei den Temperaturen von 1250 bis 1450°C für ungefähr 20 Stunden im Schritt S120 kalziniert, und der kalzinierte Körper wird dann im Schritt S130 zu dem Pulverzustand gemahlen. Der Mahlprozeß im Schritt S130 bewirkt, daß der kalzinierte Körper hinreichend Kugelmahlen mit Zirkoniumoxidkugeln in Toluol als einem Lösungsmittel für 20 bis 48 Stunden unterworfen wird. In dieser Ausführungsform wird der Teilchendurchmesser mit einer Teilchengrößenverteilungsmeßvorrichtung vom Laserbeugungstyp gemessen, und der kalzinierte Körper wird hinreichend gemahlen, auf den mittleren Teilchendurchmesser von ungefähr 1 µm.

Nach dem Mahlprozeß im Schritt S130 wird das resultierende Pulver bei 100°C für ungefähr 12 Stunden zum Zwecke des Entfernens des Lösungsmittels im Schritt S140 getrocknet. Das getrocknete Pulver wird dann im Schritt S150 geformt. Der Formprozeß des Schrittes S150 umfaßt uniaxiales Formen und nachfolgendes Formen mittels kaltsostatischem Pressen (CIP-Formen). Das uniaxiale Formen preßt das getrocknete Pulver unter dem Druck von ungefähr 2942 N/cm² (300 kgf/cm²) zusammen, um ein geformtes Objekt mit einer hinreichenden Handhabungsstärke bzw. Belastbarkeit hervorzubringen. Das Formen mittels kaltsostatischem Pressen bzw. CIP-Formen preßt andererseits das geformte Objekt unter dem Druck von 3 t/cm² zusammen,



um eine hinreichende Dichtigkeit des geformten Objektes zu gewährleisten. Das geformte Objekt wird dann zu einem gesinterten Endkörper bei den Temperaturen von 1450 bis 1650°C für ungefähr 2 Stunden im Schritt S160 gesintert. Der Sinterprozeß des Schrittes S160 wird in der Atmosphäre von Luft ausgeführt.

Die Festelektrolyten, die durch das obige Herstellungsverfahren hergestellt werden, das heißt $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{BaPr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0,2}\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$, werden zu Platten von 4 mm×3 mm×30 mm Größe verarbeitet. Nachdem vier Platindrähte an jeder Platte befestigt wurden, wurde die elektrische Leitfähigkeit eines jeden Festelektrolyten gemäß dem Vierpolverfahren gemessen. Die Befestigung der Anschlüsse an dem Festelektrolyten wurde implementiert, indem man die Platindrähte auf jede Festelektrolytplatte, die zu der obigen Größe verarbeitet wurde, wickelte, die Platindrähte an der Platte mit Platinpaste fixierte und die Platindrähte bei 1000°C schmolz. Fig. 2 ist eine graphische Darstellung, die die in der Atmosphäre von Luft im Temperaturbereich von 400 bis 800°C gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten dieser Festelektrolyten zeigt. Die elektrische Leitfähigkeit des als Vergleichsbeispiel gegebenen $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$, das auf dieselbe Weise wie die Festelektrolyten dieser Ausführungsform hergestellt wurde, ist ebenfalls in der graphischen Darstellung von Fig. 2 gezeigt.

Wie in Fig. 2 zu sehen ist, zeigten alle die Festelektrolyte die besseren elektrischen Leitfähigkeiten mit einer Zunahme in der Meßtemperatur in der Atmosphäre von Luft. Die Festelektrolyte, die erhalten wurden, indem man Cer (Ce) in $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ teilweise oder ganz durch Praseodym (Pr) ersetzte, zeigten die höheren elektrischen Leitfähigkeiten als jene von $\text{BaCe}_{0,6}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$. Unter den Festelektrolyten, die erhalten wurden, indem man Praseodym (Pr) zum Teil oder ganz an die Stelle von Cer (Ce) in $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ setzte, führte das höhere Verhältnis der Pr-Substitution für Ce zu der höheren in der Atmosphäre von Luft gemessenen elektrischen Leitfähigkeit. Insbesondere zeigte $\text{BaPr}_{0,6}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ die elektrische Leitfähigkeit von mehr als 6×10^{-2} S/cm sogar bei der Temperatur von 400°C, was die niedrigste elektrische Leitfähigkeit in dem gemessenen Temperaturbereich gab.

Wie oben diskutiert, zeigten $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und die Oxide, die man erhält, indem man Ce zum Teil an die Stelle des Pr-Platzes in $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ setzt, die exzellenten elektrischen Leitfähigkeiten in dem Temperaturbereich von 400 bis 800°C. Verglichen mit den Festelektrolyten nach dem Stand der Technik besitzen die Festelektrolyten dieser Ausführungsform, das heißt $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und jene, die man erhält, indem man Ce für vorbestimmte Teile an die Stelle des Pr-Platzes in $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ setzt, die höheren elektrischen Leitfähigkeiten bei den signifikant tieferen Temperaturen.

Der Vorteil dieser Ausführungsform, das heißt, daß die Festelektrolyte, die aus den Pr-enthaltenden Perowskit-Oxiden bestehen, höhere elektrische Leitfähigkeiten in einer Atmosphäre aus Luft als jene Festelektrolyte nach dem Stand der Technik besitzen, ist nicht auf die Verbindungen beschränkt, die die obigen Gehalte an Pr und Gd besitzen, sondern diese Gehalte bzw. Anteile können entsprechend den Anforderungen variieren. In der Ausführungsform beträgt das molare bzw. molekulare Verhältnis von Praseodym (Pr) zu Gadolinium (Gd) in dem Gd-enthaltenden Praseodym-Barium-Oxid 8 zu 2. Die Gd-enthaltenden Praseodym-Barium-Oxide mit verschiedenen molaren Verhältnissen von Pr zu Gd besitzen jedoch ebenfalls höhere elektrische Leitfähigkeiten bei den beträchtlich tieferen Temperaturen als die Festelektrolyte nach dem Stand der Technik. Fig. 3 zeigt die elektrischen Leitfähigkeiten von Festelektrolyten aus sol-

chen Gd-enthaltenden Praseodym-Barium-Oxiden, die auf die obige Weise hergestellt wurden, indem das molare Verhältnis von Pr zu Gd von 7 zu 3 bis 9 zu 1 variiert wurde, und gemessen in der Atmosphäre aus Luft bei der Temperatur von 600°C. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Festelektrolyte $\text{BaPr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0,2}\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$, die in der Atmosphäre aus der Luft bei der Temperatur von 600°C gemessen wurden, sind ebenfalls in Fig. 3 gezeigt.

Fig. 3 zeigt des weiteren die elektrischen Leitfähigkeiten von anderen Festelektrolyten, welche erhalten wurden, indem man Ba in $\text{BaPr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ teilweise durch ein Erdalkalimetall (Mg oder Ca in der Ausführungsform) ersetzte, und gemessen in der Atmosphäre aus Luft bei der Temperatur von 600°C. Die elektrischen Leitfähigkeiten von bekannten Festelektrolyten $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{BaSm}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_x$, die in der Atmosphäre aus Luft bei der Temperatur von 600°C gemessen wurden, sind ebenfalls als vergleichende Beispiele in Fig. 3 gezeigt. Die Festelektrolyte dieser Vergleichsbeispiele wurden gemäß dem Verfahren, das in der oben diskutierten Referenz offenbart ist, hergestellt. Unter den obigen Meßbedingungen, das heißt, in einer Atmosphäre aus Luft und bei der Temperatur von 600°C, betrugen die elektrischen Leitfähigkeiten von $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{BaSm}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_x$ 2×10^{-2} bzw. 2×10^{-4} S/m.

Wie in Fig. 3 gezeigt ist, zeigten die Praseodym-Barium-Trioxide, die Gd enthalten, das zum Teil an die Stelle von Pr gesetzt wurde, mit den molaren bzw. molekularen Verhältnissen von Praseodym (Pr) zu Gadolinium (Gd) von 7 zu 3, 8 zu 2 und 9 zu 1, die hohen elektrischen Leitfähigkeiten von nicht weniger als 1×10^{-1} S/cm. Dies bedeutet, daß die Festelektrolyte aus Gd-enthaltenden Praseodym-Barium-Trioxiden exzellente Eigenschaften als jene Festelektrolyte nach dem Stand der Technik besitzen, die man erhält, indem man Ce in Cer-Barium-Trioxid teilweise durch Gd ersetzt.

Wie in Fig. 3 zu sehen ist, verbessert die teilweise Substitution von Ba durch ein Erdalkalimetall (Magnesium oder Kalzium in der Ausführungsform) in $\text{BaPr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ weiterhin die elektrische Leitfähigkeit. Während die elektrische Leitfähigkeit von $\text{BaPr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ 4×10^{-2} S/cm betrug, betrug jene von $\text{Ba}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Pr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$, die man erhält, indem man das weitere Ba in diesem Festelektrolyten teilweise durch Mg oder Ca ersetzt, 1×10^{-1} S/cm. Und zwar besitzen die Festelektrolyte, die man erhält, indem man Pr zum Teil an die Stelle von Ce und des weiteren ein Erdalkalimetall (Magnesium oder Kalzium) teilweise an die Stelle von Ba in dem Cer-Barium-Trioxid setzt, die ein Seltenerdmetall (Gd) enthalten, das zum Teil an die Stelle von Ce gesetzt wurde, die beträchtlich verbesserten elektrischen Leitfähigkeiten. Die Pr-freien Festelektrolyte, die man erhält, indem man Ba teilweise durch ein Erdalkalimetall (Magnesium oder Kalzium) in dem Cer-Barium-Trioxid ersetzt, die ein Seltenerdmetall (Gd) enthalten, das zum Teil an die Stelle von Ce gesetzt wurde, besitzen ebenfalls vorteilhafte elektrische Leitfähigkeiten unter den obigen Meßbedingungen, das heißt, in der Atmosphäre aus Luft und bei der Temperatur von 600°C.

Bei der Messung der in den Fig. 2 und 3 gezeigten elektrischen Leitfähigkeiten ist es berücksichtigt, daß Sauerstoffionen die leitfähige Spezies in Bezug auf die elektrischen Leitfähigkeiten in der Atmosphäre aus Luft ist. Die elektrischen Leitfähigkeiten umfassen in diesem Fall die Hall-Leitfähigkeit und die Elektronenleitfähigkeit. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeiten in der Atmosphäre aus angefeuchtem Wasserstoff zeigt andererseits die elektrischen Leitfähigkeiten von Protonen als der leitfähigen Spezies. Fig. 4 ist eine graphische Darstellung, die die in der Atmo-



sphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff (3% H₂O) in dem Temperaturbereich von 400 bis 800°C gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten der Festelektrolyte zeigt. Die graphische Darstellung von Fig. 4 in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff entspricht der graphischen Darstellung von Fig. 2 in der Atmosphäre aus angefeuchteter Luft. Wie bei der Messung in der Atmosphäre aus Luft wurde bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff jeder Festelektrolyt zu der Platte aus 4 mm×3 mm×30 mm Größe verarbeitet und das Vierpolverfahren mit an der Festelektrolytplatte befestigten Platinanschlüssen angewendet.

Wie in Fig. 4 zu sehen ist, zeigte BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ die hohen elektrischen Leitfähigkeiten von nicht weniger als 1×10^{-1} S/cm in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff in dem Temperaturbereich von 500 bis 700°C und die elektrische Leitfähigkeit von ungefähr 5×10^{-2} S/cm sogar bei der Temperatur von 400°C. Die Oxide, die man erhält, indem man Pr in BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ teilweise durch Ce ersetzt, zeigten die äquivalenten elektrischen Leitfähigkeiten wie jene von BaCe_{0,85}Gd_{0,15}O₃ in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff in dem Temperaturbereich von 400 bis 500°C. Und zwar besitzt BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ im Temperaturbereich von 400 bis 700°C bessere elektrische Leitfähigkeiten als die Festelektrolyte nach dem Stand der Technik sowohl in der Atmosphäre aus Luft als auch in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff. Die Oxide, die man erhält, indem man Pr in BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ teilweise durch Ce ersetzt, besitzen ebenfalls bessere oder äquivalente elektrische Leitfähigkeiten wie jene der Festelektrolyten nach dem Stand der Technik im Temperaturbereich von 400 bis 500°C sowohl in der Atmosphäre aus Luft als auch in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff. Diese beobachteten elektrischen Leitfähigkeiten genügen den Eigenschaften, die für die Festelektrolyte erforderlich sind, die auf die Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzellen angewendet bzw. in diesen verwendet werden. Wie später diskutiert wird, versetzt die Anwendung solcher Festelektrolyte die resultierenden Festoxid-Brennstoffzellen in die Lage, bessere Eigenschaften bei den niedrigeren Temperaturen als jene der Brennstoffzellen nach dem Stand der Technik zu besitzen.

Das Folgende diskutiert die Stabilität der obigen Festelektrolyte in einer reduzierenden Atmosphäre unter Hochtemperaturbedingungen. Wie in Fig. 4 gezeigt ist, besitzt BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ die signifikant niedrige elektrische Leitfähigkeit von nicht mehr als 3×10^{-4} S/cm in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff bei der Temperatur von 800°C. Die elektrischen Leitfähigkeiten von BaPr_{0,4}Ce_{0,4}Gd_{0,2}O₃ und BaPr_{0,2}Ce_{0,6}Gd_{0,2}O₃ nahmen ebenfalls bei den hohen Meßtemperaturen ab. Diese Ergebnisse werden der Tatsache zugeschrieben, daß die teilweise oder gänzliche Substitution von Ce durch Pr in BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O₃ die Stabilität in einer stark reduzierenden Atmosphäre erniedrigt. Vor der Messung der elektrischen Leitfähigkeit dieser Festelektrolyte in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff ist es erforderlich, die Festelektrolyte, welche die Meßobjekte sind, unter den Meßbedingungen für eine vorbestimmte Zeitspanne zu lassen und dadurch die Festelektrolyte unter den Meßbedingungen zu stabilisieren. In dieser Ausführungsform wurde die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ausgeführt, nachdem die Festelektrolyte zur Stabilisierung für ungefähr zehn Stunden unter den Meßbedingungen gelassen worden waren. Die elektrischen Leitfähigkeiten jedes Festelektrolyten wurden in der Reihenfolge von der niedrigeren Temperatur zu der höheren Temperatur gemessen.

Als die elektrische Leitfähigkeit von BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff gemessen

wurde, änderte sich die Farbe des Festelektrolyten von schwarz nach grün. Eine andere Messung der elektrischen Leitfähigkeit des grüngefärbten BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff ergab andere Werte als jene aus der ersten Messung. Fig. 5 zeigt den Vergleich zwischen den Ergebnissen aus der ersten Messung und aus der zweiten Messung. Wie in Fig. 5 gezeigt ist, zeigte das grüngefärbte BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ in der zweiten Messung höhere elektrische Leitfähigkeiten in dem Temperaturbereich von 400 bis 700°C als in der ersten Messung. In der graphischen Darstellung von Fig. 4 wurden die Werte aus der zweiten Messung als die elektrischen Leitfähigkeiten von BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ übernommen. Die Kristallstrukturen des schwarzen Festelektrolyten vor der ersten Messung und des grünen Festelektrolyten vor der zweiten Messung wurden mittels Röntgenbeugung analysiert. Obwohl nicht speziell veranschaulicht, wurden einige Änderungen, wie zum Beispiel eine Expansion der Kristallgitter, mit der Farbänderung nach grün beobachtet. Solch ein Unterschied zwischen den elektrischen Leitfähigkeiten in der zweiten Messung von jenen in der ersten Messung wird ebenfalls unter der Bedingung verschiedener Pr-Verhältnisse beobachtet. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von BaPr_{0,7}Gd_{0,3}O₃ anstelle von BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ ergab Ergebnisse, die ähnlich zu jenen aus Fig. 5 sind.

Fig. 6 ist eine graphische Darstellung, die die elektrischen Leitfähigkeiten der Festelektrolyte zeigt, welche erhalten wurden, indem man das molare Verhältnis von Pr zu Gd in dem Gd-enthaltenden Praseodym-Barium-Oxid variierte, und die in der Atmosphäre von angefeuchtetem Wasserstoff in dem Temperaturbereich von 400 bis 800°C gemessen wurden. Wie oben erwähnt wurde, zeigt Fig. 3 die in der Atmosphäre von Luft bei der Temperatur von 600°C gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten dieser Festelektrolyte. Diese Festelektrolyte besaßen die besseren elektrischen Leitfähigkeiten in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff in dem Temperaturbereich von 500 bis 700°C als jene des bekannten Festelektrolyten BaCe_{0,85}Gd_{0,15}O₃.

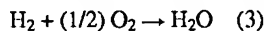
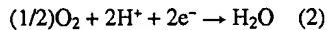
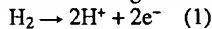
In der ersten Ausführungsform werden Bariumcarbonate und Oxide von anderen erforderlichen Elementen als die Ausgangsmaterialien für die Synthese von Festelektrolyten verwendet. Verschiedene Ausgangsmaterialien können jedoch ersatzweise verwendet werden. Zum Beispiel kann Barium aus Bariumacetat geliefert bzw. bereitgestellt werden. Jegliche Ausgangsmaterialien können verwendet werden, so lange wie der Ziel-Festelektrolyt nach dem Sinterprozeß erhalten werden kann. Es ist vorteilhaft, daß die Verarbeitungszeit, die Verarbeitungstemperatur und die Verarbeitungsatmosphäre kontrolliert bzw. gesteuert werden, derart, daß sie in jedem Schritt des in Fig. 1 gezeigten Herstellungsprozesses für den Ziel-Festelektrolyten geeignet sind. Zum Beispiel kann der Kalzinierungsprozeß des Schrittes S120 fortgesetzt werden, bis die Bildung einer einzelnen Phase durch Röntgenbeugung bestätigt ist.

Die in der ersten Ausführungsform hergestellten Festelektrolyte werden auf Brennstoffzellen angewendet, die unten als eine zweite Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben sind. Jede Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzelle wird hergestellt, indem man einen Festelektrolyten mit Protonenleitfähigkeit oder Sauerstoffionenleitfähigkeit zwischen Elektrodenanteilen anordnet, und erzeugt eine elektromotorische Kraft durch die Zuführung eines gasförmigen Brennstoffes und eines oxidierenden Gases, die zu den entsprechenden Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten zugeführt werden. Fig. 7 veranschaulicht schematisch die Struktur eines Stapels aus Festkeramik-Brennstoffzellen 20 der zweiten Ausführungsform, welche aus einer Vielzahl von Einheitszellen 28, die in einem Stapel



angeordnet sind, bestehen.

Jede Einheitszelle 28, die in dem Stapel von Festkeramik-Brennstoffzellen 20 enthalten ist, besitzt eine Elektrolytschicht 21, die zwischen einer Anode 22 und einer Kathode 23 angeordnet ist, um eine sandwichartige Struktur zu bilden, welche des weiteren zwischen Kopplern 24 angeordnet ist. Jeder der Festelektrolyte gemäß der vorliegenden Erfindung ist anwendbar bzw. geeignet als die Elektrolytschicht 21. In der zweiten Ausführungsform wurde das in der ersten Ausführungsform diskutierte $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ als die Elektrolytschicht 21 verwendet. Die Anode 22 und die Kathode 23 sind als poröse Gasdiffusionselektroden ausgebildet. Die Koppler 24, die zwischen den angrenzenden Einheitszellen 28 angeordnet sind, bestehen aus rostfreiem Stahl. Die Koppler 24 besitzen eine Vielzahl von Rillen, die auf ihren jeweiligen Seiten bzw. Flächen ausgebildet sind. Strömungswege des gasförmigen Brennstoffes sind zwischen dem Koppler 24 und der angrenzenden Anode 22 ausgebildet, wohingegen Strömungswege des oxidierenden Gases zwischen dem Koppler 24 und der angrenzenden Kathode 23 ausgebildet sind. Die folgenden Reaktionen schreiten durch eine Zuführung von Wasserstoff-enthaltendem gasförmigen Brennstoff zu den Strömungswegen des Brennstoffgases, die zwischen dem Koppler 24 und der Anode 22 ausgebildet sind, und eine Zuführung des Sauerstoffenthaltenden oxidierenden Gases zu den Strömungswegen des oxidierenden Gases, die zwischen dem Koppler 24 und der Kathode 23 ausgebildet sind, fort:



Gleichung (1) zeigt die Reaktion, die an der Anode fortschreitet bzw. abläuft, wohingegen Gleichung (2) die Reaktion zeigt, die an der Kathode fortschreitet bzw. abläuft. Die Reaktion von Gleichung (3) läuft dementsprechend in der gesamten Zelle ab. Die Brennstoffzellen erzeugen durch diese elektrochemischen Reaktionen eine elektromotorische Kraft.

Das Leistungsvermögen bzw. die Leistungen der Festkeramik-Brennstoffzelle gemäß der vorliegenden Erfindung wurde auf die folgende Weise bewertet. Fig. 8 veranschaulicht schematisch die Struktur einer Vorrichtung, die verwendet wurde, um die Leistungen einer Festkeramik-Brennstoffzelle, die einen Festelektrolyten der vorliegenden Erfindung enthält, zu beurteilen. Die Vorrichtung von Fig. 8 wurde verwendet, um die Stromdichte und die Leerlaufspannung einer Brennstoffzelle, die einen Festelektrolyten der vorliegenden Erfindung enthält, zu messen. Die Vorrichtung von Fig. 8 besitzt eine Aluminiumoxidummantelung hoher Reinheit und einen Festelektrolyten der vorliegenden Erfindung ($\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ in dieser Ausführungsform), der auf dem ungefähren Zentrum in der Aluminiumoxidummantelung angeordnet ist. Der Festelektrolyt ist vollständig von der Wand der Ummantelung separiert, und zwischen keiner der Seiten des Festelektrolyten tritt eine Gasströmung auf. Platinelektroden sind an den entsprechenden Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten befestigt. Gasströmungswege sind in der Ummantelung ausgebildet, um die Zuführungen von Gasen zu den entsprechenden Elektroden zu ermöglichen. Bei der Messung der zweiten Ausführungsform wurde angefeuchteter Wasserstoff (3% H_2O) zu einer Seite des Festelektrolyten zugeführt, wohingegen die Luft zu der anderen Seite des Festelektrolyten zugeführt wurde. Ein Spannungsmeßgerät und eine Lastvorrichtung sind mit den Elektroden verbunden, um die Messung der Stromdichte und der

Spannung der Brennstoffzelle zu ermöglichen. Bei der zweiten Ausführungsform wurde der Festelektrolyt, der auf die obige Weise in der Vorrichtung angeordnet war, über Nacht in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff und der Luft gelassen, und das Leistungsvermögen bzw. Leistungsverhalten der Brennstoffzelle wurde bewertet bzw. gemessen, indem man die Temperatur von 400 bis 700°C in Schritten von 100°C erhöhte.

Die Fig. 9(A), (B), (C) und (D) zeigen die mit der Vorrichtung von Fig. 8 gemessenen Stromdichten und Spannungen in den Festkeramik-Brennstoffzellen. Die Messung wurde durchgeführt für die Brennstoffzellen, die $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ als den Festelektrolyten der vorliegenden Erfindung und $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_3$ als das Vergleichsbeispiel enthielten. Bei der Temperatur von 400°C funktionierte nur $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ als die Brennstoffzelle, wohingegen $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_3$ im wesentlichen nicht als die Brennstoffzelle funktionierte (siehe Fig. 9(A)). Auf eine ähnliche Weise funktionierte bei der Temperatur von 500°C nur $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ als Brennstoffzelle, wohingegen $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_3$ im wesentlichen nicht als Brennstoffzelle funktionierte (siehe Fig. 9(B)). Bei der Temperatur von 600°C funktionierten sowohl $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ als auch $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_3$ als Brennstoffzellen, aber $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ zeigte die besseren Zellenleistungen (siehe Fig. 9(C)). Bei der Temperatur von 700°C funktionierten sowohl $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ als auch $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_3$ als Brennstoffzellen, aber $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_3$ besaß die höheren Leerlaufspannungen (siehe Fig. 9(D)). Dies wird der reduktionsgestützten bzw. reduktionsbasierten Strukturänderung des $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ zugeschrieben, die von einer Zunahme der Temperatur begleitet wird.

Fig. 10 zeigt die in der Atmosphäre der Brennstoffzellen gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten dieser Festelektrolyte. Wie in Fig. 10 gezeigt ist, zeigte die Festkeramik-Brennstoffzelle, die $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ enthielt, bessere Eigenschaften in dem Temperaturbereich von 400 bis 700°C als die Brennstoffzelle, die den bekannten Festelektrolyten enthielt. Die Festkeramik-Brennstoffzellen 20 der zweiten Ausführungsform erzeugten dementsprechend höhere elektromotorische Kräfte in dem Temperaturbereich von 400 bis 700°C als die Festkeramik-Brennstoffzellen nach dem Stand der Technik. Die Erzeugung der elektromotorischen Kraft in den Brennstoffzellen kann den elektrischen Leitfähigkeiten der Sauerstoffionen und Protonen zugeschrieben werden.

Die Festkeramik-Brennstoffzellen 20 der zweiten Ausführungsform erzeugen praktische bzw. anwendbare elektromotorische Kräfte in dem Temperaturbereich von 400 bis 700°C, so daß die Koppler 24 und die meisten der anderen Komponenten mit Ausnahme der Elektrolytschicht 21 aus rostfreiem Stahl gemacht werden können. Anders als die Festkeramik-Brennstoffzellen nach dem Stand der Technik, die bei den Temperaturen von 850 bis 1000°C betrieben werden, erfordern die Festkeramik-Brennstoffzellen der zweiten Ausführungsform keine speziellen Materialien, zum Beispiel Keramiken mit exzellenter Wärmebeständigkeit oder ultrawärmebeständige Legierungen (wie zum Beispiel Inconel), sondern preiswerte metallische Materialien mit exzellenter Haltbarkeit bzw. Beständigkeit können für die Komponenten der Brennstoffzellen verwendet werden. Jedes Material kann anstelle von rostfreiem Stahl für die Komponenten wie die Koppler 24 verwendet werden, so lange wie das Material in der Atmosphäre des zugeführten gasförmigen Brennstoffes und oxidierenden Gases stabil ist und bei den Arbeitstemperaturen hinreichende elektrische Leitfähigkeiten besitzt.

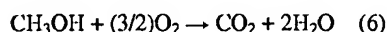
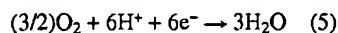
Obwohl in der zweiten Ausführungsform $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ als der Festelektrolyt verwendet wurde, üben andere Fest-



elektrolyte gemäß der Erfindung ähnliche Effekte aus. Andere verfügbare Festelektrolyte für die Festkeramik-Brennstoffzellen 20 umfassen jene, die verschiedene molare bzw. molekulare Verhältnisse von Praseodym zu Barium besitzen, wie zum Beispiel $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$, jene, die Ce aufweisen, das zum Teil an die Stelle des Pr-Platzes gesetzt wurde, wie zum Beispiel $\text{BaPr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0,2}\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$, und jene, die ein Erdalkalimetall aufweisen, das zum Teil an die Stelle des Ba-Platzes gesetzt wurde, wie zum Beispiel $\text{Ba}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Pr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ und $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$.

Obwohl die Festkeramik-Brennstoffzellen 20 der zweiten Ausführungsform zu einem quadratischen Prisma geformt sind, können sie eine andere Gestalt besitzen, wie zum Beispiel eine zylindrische Gestalt.

Bei den Festkeramik-Brennstoffzellen 20 der zweiten Ausführungsform werden eine Zuführung des Wasserstoff-enthaltenden gasförmigen Brennstoffes und eine Zuführung des Sauerstoff-enthaltenden oxidierenden Gases jeweils in die Anode bzw. in die Kathode eingespeist. Um den gasförmigen Brennstoff zu den Brennstoffzellen zuzuführen, ist im allgemeinen eine Versorgungsvorrichtung für gasförmigen Brennstoff mit einem Reformierer mit den Brennstoffzellen verbunden. Der Reformierer wandelt ein Kohlenwasserstoffmaterial, wie zum Beispiel Methanol, um, um ein wasserstoffreiches Gas zu erzeugen. In den Brennstoffzellen, die den Festelektrolyten mit der Protonenleitfähigkeit wie in der zweiten Ausführungsform gezeigt enthalten, kann eine mögliche Struktur Methanol als den Brennstoff direkt zu den Brennstoffzellen zuführen, anstatt den Reformierer zu verwenden und den reformierten gasförmigen Brennstoff zuzuführen. Die Anwendung bzw. Verwendung des Festelektrolyten mit der Protonenleitfähigkeit realisiert direkte Methanol-Brennstoffzellen (im Folgenden als DMFCs – direct methanol fuel cells – bezeichnet). Die DMFCs werden unten als eine dritte Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung diskutiert. Eine Methanol-Undurchlässigkeit des Festelektrolyten mit der Protonenleitfähigkeit ermöglicht die DMFCs. Die DMFCs der dritten Ausführungsform haben eine ähnliche Struktur wie jene der Festkeramik-Brennstoffzellen 20 der zweiten Ausführungsform, mit der Ausnahme, daß nicht eine Zuführung des gasförmigen Brennstoffes von der Versorgungsvorrichtung für gasförmigen Brennstoff sondern eine Zuführung von Methanol von einer Methanolversorgungsvorrichtung in die Anode eingespeist wird. Die folgenden Zellenreaktionen schreiten in den DMFCs fort bzw. laufen dort ab:



Gleichung (4) zeigt die Reaktion, die an der Anode abläuft, wohingegen Gleichung (5) die Reaktion zeigt, die an der Kathode abläuft. Die Reaktion von Gleichung (6) läuft dementsprechend in der gesamten Zelle ab. Fig. 11 ist ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur eines Brennstoffzellensystems 30 mit den DMFCs als die dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung veranschaulicht. Das Brennstoffzellensystem 30 umfaßt einen Methanoltank 33, einen Wassertank 34, einen Verdampfer 35, einen Wärmetauscher 36, einen Gas-Flüssigkeit-Separator 37 und eine Verbrennungseinheit 38 als die Hauptkomponenten außer den Brennstoffzellen 32 zum Erzeugen von Elektrizität.

Die Brennstoffzellen 32 sind DMFCs mit einer ähnlichen

Struktur wie jener der Festkeramik-Brennstoffzellen 20 der zweiten Ausführungsform und weisen $\text{BaPr}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{O}_3$ als den Festelektrolyten auf. Der Methanoltank 33 und der Wassertank 34 halten jeweils Methanol bzw. Wasser in Reserve, das für die elektrochemische Reaktion, die an der Anode der Brennstoffzellen 32 abläuft, erforderlich ist. Der Verdampfer 35 empfängt die Zuführungen von Methanol und Wasser von dem Methanoltank 33 und dem Wassertank 34 und verdampft die Mischung aus Methanol und Wasser bei den zunehmenden Temperaturen. Die Energie, die für das Verdampfen der Methanol/Wasser-Mischung in dem Verdampfer 35 erforderlich ist, wird von der Verbrennungseinheit 38 zugeführt, wie später diskutiert wird.

Die in dem Verdampfer 35 verdampfte Methanol/Wasser-Mischung wird für die obige elektrochemische Reaktion in die Anode in den Brennstoffzellen 32 eingespeist. Die Brennstoffzellen 32, die den obigen Festelektrolyten aufweisen, werden in dem Temperaturbereich von 400 bis 700°C betrieben. Die Methanol/Wasser-Mischung wird in dem Verdampfer 35 auf eine Temperatur aufgeheizt, die in hinreichendem Maße der Betriebstemperatur entspricht. Die der elektrochemischen Reaktion unterworfenen Methanol/Wasser-Mischung wird als das gasförmige Brennstoffabgas von den Brennstoffzellen 32 ausgestoßen und dann in den Wärmetauscher 36 eingespeist. Der in dem Wärmetauscher 36 durchgeführte Wärmeaustausch entfernt die Wärme aus dem gasförmigen Brennstoffabgas und gibt die Wärme an die Einlaßluft von der Außenseite ab. Dies verringert die Temperatur des gasförmigen Brennstoffabgases, welches nachfolgend in den Gas-Flüssigkeit-Separator 37 eingespeist wird.

Die Luft, die durch den Wärmeaustausch mit dem gasförmigen Brennstoffabgas in dem Wärmetauscher 36 erwärmt wird, wird in die Kathode in den Brennstoffzellen 32 eingespeist und als das oxidierende Gas für die obige elektrochemische Reaktion verwendet. Da das gasförmige Brennstoffabgas, das von den Brennstoffzellen 32 ausgestoßen wird, eine Temperatur besitzt, die im wesentlichen identisch mit der Betriebstemperatur der Brennstoffzellen 32 ist, ermöglicht es der Wärmeaustausch der Luft mit dem gasförmigen Brennstoffabgas, daß die Temperatur der Luft bis zu dem Niveau erhöht wird, das eine direkte Zuführung zu den Brennstoffzellen 32 erlaubt.

Die Temperaturabnahme des gasförmigen Brennstoffabgases, das durch den Wärmetauscher 36 hindurchgeht, erniedrigt den Sättigungsdampfdruck. Der Gas-Flüssigkeit-Separator 37 kondensiert und entfernt den in dem gasförmigen Brennstoffabgas enthaltenen Wasserdampf. Das durch den Gas-Flüssigkeit-Separator 37 aus dem gasförmigen Brennstoffabgas separierte Wasser wird zu dem Wassertank 34 zurückgeführt und wieder über den Verdampfer 35 in die Brennstoffzellen 32 für die darin ablaufende bzw. fortschreitende elektrochemische Reaktion eingespeist. Methanol besitzt einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser und wird dadurch nicht als Flüssigkeit in dem Gas-Flüssigkeit-Separator 37 zurückgewonnen, sondern wird im gasförmigen Zustand als das gasförmige Brennstoffabgas von dem Gas-Flüssigkeit-Separator 37 ausgestoßen.

Das von dem Gas-Flüssigkeit-Separator 37 ausgestoßene gasförmige Brennstoffabgas wird in die Verbrennungseinheit 38 eingespeist und der Verbrennungsreaktion, die in der Verbrennungseinheit 38 fortschreitet bzw. abläuft, unterworfen. Die in der Verbrennungseinheit 38 durch die Verbrennungsreaktion erzeugte thermische Energie wird dem Verdampfer 35 zugeführt und zum Aufheizen und Verdampfen der Methanol/Wasser-Mischung wie oben erwähnt verwendet.

Die Brennstoffzellen 32, die in dem so konstruierten



Brennstoffzellensystem 30 der dritten Ausführungsform enthalten sind, besitzen ähnliche Effekte wie die Festkeramik-Brennstoffzellen 20 der zweiten Ausführungsform. Die Brennstoffzellen 32 weisen den Festelektrolyten auf, der die vorteilhaften elektrischen Leitfähigkeiten in dem Temperaturbereich von 400 bis 700°C zeigt, und werden somit vorteilhafterweise in diesem Temperaturbereich betrieben. Anders als die Festkeramik-Brennstoffzellen nach dem Stand der Technik, die bei den Temperaturen von 850 bis 1000°C betrieben werden, erfordern die Brennstoffzellen 32 dieser Ausführungsform kein spezielles Material, zum Beispiel Keramiken oder ultrawärmebeständige Legierungen, sondern preisgünstige metallische Materialien mit exzellenter Haltbarkeit bzw. Lebensdauer, wie zum Beispiel rostfreier Stahl, können für die Komponenten der Brennstoffzellen 32 verwendet werden.

Zusätzlich zu den obigen Effekten erfordert die Struktur, die eine direkte Zuführung des Methanols zu den Brennstoffzellen 32 ermöglicht bzw. erlaubt, keine zusätzliche Vorrichtung zum Reformieren des Rohbrennstoffes (Methanol) und Erzeugen eines gasförmigen Brennstoffes. Dies vereinfacht die Struktur des gesamten Brennstoffzellensystems 30. In der Struktur, die ein Reformieren des Methanols erfordert, wandelt ein Reformierer, nachdem der Verdampfer eine Mischung aus Methanol und Wasser, die jeweils von den Methanol- bzw. Wassertanks zugeführt worden sind, aufgeheizt und verdampft hat, das angefeuchtete Methanol um, um ein wasserstoffreiches Gas zu erzeugen. Eine Vorrichtung zum Reduzieren von Kohlenmonoxid wird gemäß den Anforderungen aktiviert, um die Konzentration des Kohlenmonoxids, das in dem wasserstoffreichen Gas enthalten ist, zu verringern und einen gasförmigen Brennstoff zu ergeben bzw. hervorzubringen, welcher dann zu der Anode in den Brennstoffzellen zugeführt wird. Das Brennstoffzellensystem 30 der dritten Ausführungsform, das die Brennstoffzellen 32 aufweist, erfordert keinen Reformierer, keine Vorrichtung zum Verringern des Kohlenmonoxids oder das Rohrleitungssystem für diese Vorrichtungen. Das Brennstoffzellensystem, das DMFCs enthält, erfordert typischerweise einen Methanoltank, einen Heizer zum Aufheizen und Verdampfen von Methanol und das Rohrleitungssystem zum Verbinden des Methanoltanks und des Heizers mit den Brennstoffzellen.

Anders als die konventionellen DMFCs, die einen protonenleitenden Polymerelektrolyten (zum Beispiel einen Nafionfilm) als die Elektrolytschicht enthalten, sind die DMFCs, die in dem Brennstoffzellensystem 30 der dritten Ausführungsform enthalten sind, für Methanol undurchlässig. Bei den DMFCs nach dem Stand der Technik, die den protonenleitenden Polymerelektrolyten enthalten, kann eine gewisse Menge an Methanol durch den Elektrolyten hindurchgelassen werden, um von der Anode zu der Kathode zu fließen. Bei den DMFCs, die den protonenleitenden Festelektrolyten enthalten, ist es andererseits dem Methanol nicht möglich, da der Festelektrolyt aus dichter Keramik besteht, durch den Elektrolyten hindurchzudringen. Dies verhindert wirkungsvoll eine erniedrigte Nutzungseffizienz des Brennstoffes oder eine verringerte Haltbarkeit bzw. Lebensdauer der Kathode infolge des Hindurchdringens des Methanols durch den Elektrolyten.

In dem Brennstoffzellensystem 30 der dritten Ausführungsform wird die Methanol/Wasser-Mischung in dem Verdampfer 35 verdampft und in die Brennstoffzellen 32 eingespeist. Eine andere mögliche Struktur kann anstatt zu verdampfen die flüssige Mischung aus Methanol und Wasser direkt zu den Brennstoffzellen 32 zuführen. Das Brennstoffzellensystem dieser Struktur erfordert keinen Verdampfer und ist dadurch weiterhin vereinfacht.

In dem Brennstoffzellensystem 30 der dritten Ausführungsform enthalten die Brennstoffzellen 32 den Festelektrolyten der ersten Ausführungsform, $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$, als den Elektrolyten. Jeder andere Festelektrolyt mit Protonenleitfähigkeit kann jedoch verwendet werden, um die DMFCs aufzubauen. Andere verfügbare Festelektrolyten für die DMFCs umfassen jene, die verschiedene molare Verhältnisse von Praseodym zu Barium besitzen, wie zum Beispiel $\text{BaPr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$, jene, die Ce aufweisen, das zum Teil an die Stelle des Pr-Platzes gesetzt wurde, wie zum Beispiel $\text{BaPr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$, und jene, die ein Erdalkalimetall aufweisen, das zum Teil an die Stelle des Ba-Platzes gesetzt wurde, wie zum Beispiel $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ und $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$.

Andere Festelektrolyte, wie zum Beispiel $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$, als jene, die in der ersten Ausführungsform diskutiert worden sind, können ebenfalls verwendet werden, um die DMFCs aufzubauen bzw. zu konstruieren, so lange wie sie Protonenleitfähigkeit besitzen. Die Festelektrolyte, die für die DMFCs verwendet werden, sollten gebildet werden, indem man eine Mischung aus Metallverbindungen sintert, die wenigstens ein Metalloxid enthalten, und Protonenleitfähigkeit besitzen. Die Betriebstemperatur der DMFCs wird entsprechend den Eigenschaften des verwendeten Festelektrolyten (zum Beispiel der Beziehung zwischen der Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit) eingestellt bzw. festgesetzt. Gleichermäßen erfordert das Brennstoffzellensystem mit den DMFCs, die andere Festelektrolyte enthalten als jene, die in der ersten Ausführungsform diskutiert worden sind, keinen Reformierer und besitzt dadurch eine vereinfachte Struktur. Die bekannten dichten Festelektrolyte bewirken ebenfalls, daß die DMFCs frei von der erniedrigten Nutzungseffizienz des Brennstoffes oder der abgenommenen bzw. verringerten Haltbarkeit bzw. Lebensdauer der Kathode infolge des Hindurchdringens von Methanol durch den Elektrolyten sind.

Die Brennstoffzellen der zweiten und der dritten Ausführungsformen enthalten einen der Festelektrolyte, die in der ersten Ausführungsform diskutiert worden sind, und besitzen dementsprechend die vorteilhaften Eigenschaften in dem Temperaturbereich von 400 bis 700°C. Wie zuvor diskutiert worden ist, ermöglicht dies, daß preiswerte metallische Materialien, wie zum Beispiel rostfreier Stahl, für die Komponenten der Brennstoffzellen verwendet werden. Die Betriebstemperatur der Brennstoffzellen der Ausführungsformen, die niedriger ist als jene der konventionellen Festkeramik-Brennstoffzellen, besitzt zusätzliche Vorteile, wie sie unten diskutiert werden. Die niedrigere Betriebstemperatur verringert einen Unterschied bzw. eine Differenz zwischen der Betriebstemperatur in einem Betriebszustand der Brennstoffzellen und der Temperatur bei einem Anhalten bzw. Stop (das heißt, der gewöhnlichen Temperatur) und verringert dadurch die Wärmespannung, mit der die jeweiligen Komponenten der Brennstoffzellen beaufschlagt werden. Die Wärmespannung wird dem Unterschied im Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen den jeweiligen Komponenten der Brennstoffzellen zugeschrieben und wird definiert durch (Differenz im Wärmeausdehnungskoeffizienten \times Temperaturdifferenz). Die Betriebstemperatur und die Wärmespannung der Brennstoffzellen der Ausführungsformen, die niedriger sind als jene der Festkeramik-Brennstoffzellen nach dem Stand der Technik, erlauben bzw. ermöglichen es, daß die mechanische Stärke, die für die Brennstoffzellen erforderlich ist, auf einen kleineren Wert eingestellt bzw. festgesetzt wird, und verbessern die Haltbarkeit bzw. Lebensdauer der jeweiligen Komponenten der Brennstoffzellen.



In den oben diskutierten zweiten und dritten Ausführungsformen wird der Festelektrolyt mit Protonenleitfähigkeit als die Elektrolytschicht der Festkeramik-Brennstoffzellen verwendet. Der protonenleitende Festelektrolyt kann ebenfalls verwendet werden, um eine Wasserstoffpumpe zu bauen bzw. zu konstruieren, welche unten als eine vierte Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung diskutiert ist. Das Prinzip der Wasserstoffpumpe der vierten Ausführungsform wird zuerst diskutiert. Die Wasserstoffpumpe der Ausführungsform nutzt die Protonenleitfähigkeit des Festelektrolyten aus. Fig. 12 zeigt das Prinzip der Wasserstoffpumpe der vierten Ausführungsform. Wie in Fig. 12 zu sehen ist, besitzt die Wasserstoffpumpe der Ausführungsform als eine fundamentale Konstruktion Elektroden 41 und 42, die an den jeweiligen Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten befestigt sind. Eine Stromquelle 43 ist mit diesen Elektroden 41 und 42 verbunden, um zwischen den Elektroden 41 und 42 eine vorbestimmte Spannung anzulegen. Ein Wasserstoff-enhaltendes Gas wird einer Elektrode zugeführt (das heißt, der Elektrode 41, die mit dem negativen Anschluß bzw. Pol der Stromquelle 43 in dem Beispiel von Fig. 12 verbunden ist). Das Anlegen einer bestimmten Spannung zwischen den Elektroden 41 und 42 bewirkt, daß eine vorbestimmte Menge von Wasserstoff entsprechend der Zuführung der Elektrizität von der anderen Elektrode erzeugt wird (das heißt, der Elektrode 42, die mit dem positiven Anschluß bzw. Pol der Stromquelle 43 in dem Beispiel von Fig. 12 verbunden ist).

Der Wasserstoff in dem zugeführten Gas reagiert an der Oberfläche der einen Elektrode 41 und verliert ein Elektron, um ein Proton zu bilden. Das Proton wird durch die zwischen den beiden Elektroden 41 und 42 angelegte Spannung in Richtung der anderen Elektrode 42 durch den Festelektrolyten hindurch bewegt. Wenn das Proton die andere Elektrode 42 erreicht, empfängt es ein Elektron an der Oberfläche der anderen Elektrode 42 und wird wieder zu Wasserstoff. Die Wasserstoffpumpe dieses Mechanismus ermöglicht es, daß eine bestimmte Menge Wasserstoff entsprechend der Zuführung der Elektrizität bzw. Stromzuführung von einer Seite zu der anderen Seite des Festelektrolyten bewegt wird. Diese Struktur ermöglicht es, daß nur Wasserstoff aus der gasförmigen Mischung, die Wasserstoff enthält, separiert wird. Eine erwünschte Menge Wasserstoff kann durch Regulieren der Zuführung der Elektrizität erhalten und komprimiert werden.

Ein Experiment wurde durchgeführt, um zu bestätigen, daß die Festelektrolyten der ersten Ausführungsform die Protonenleitfähigkeit besitzen, die geeignet für die Wasserstoffpumpe ist. Fig. 13 veranschaulicht schematisch die Struktur einer Vorrichtung 45 zum Messen der Protonendurchlässigkeit des Festelektrolyten der vorliegenden Erfindung. Die Protonendurchlässigkeitsmeßvorrichtung 45 von Fig. 13 besitzt eine ähnliche Struktur wie jene der Vorrichtung von Fig. 8, die verwendet wurde, um das Leistungsvermögen der Brennstoffzelle in der zweiten Ausführungsform zu bewerten. In der Protonendurchlässigkeitsmeßvorrichtung 45 wird eine Oberfläche des Festelektrolyten mit einer Zuführung von angefeuchtetem Wasserstoff (3% H₂O) gespeist, wohingegen die andere Oberfläche des Festelektrolyten mit einer Zuführung von Argongas gespeist wird. Eine Stromquelle ist mit den Elektroden verbunden, die an den jeweiligen Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten befestigt sind, um zwischen den Elektroden eine vorbestimmte Spannung anzulegen. Das Anlegen der Spannung ermöglicht es, daß der elektrische Strom von der Elektrode, die die Zuführung des Argongases empfängt, zu der Elektrode, die die Zuführung des angefeuchteten Wasserstoffes empfängt, fließt.

Die vorbestimmte Spannung wird zwischen den Elektroden angelegt, während die Gase zu den entsprechenden Elektroden, die an dem Festelektrolyten befestigt sind, zugeführt werden. Wenn der Festelektrolyt Protonenleitfähigkeit besitzt, geht der Wasserstoff, der in der Zuführung des angefeuchteten Wasserstoffes enthalten ist, durch den Festelektrolyten in der Form von Protonen hindurch und wird in das Argongas entladen. Die Protonendurchlässigkeitsmeßvorrichtung 45 weist einen Gaschromatographen (M200, hergestellt von Nippon Tyran Co., Ltd.) auf, der in dem Ausstoßweg des Argongases, das durch die Oberfläche der Elektrode hindurchgeflossen ist, angeordnet ist. Der Gaschromatograph wird verwendet, um die Konzentration des in dem Argongas enthaltenen Wasserstoffes zu messen, um so die Protonenleitfähigkeit des Festelektrolyten zu bewerten bzw. zu berechnen.

Die Protonendurchlässigkeit der Festelektrolyte der vorliegenden Erfindung BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ und BaPr_{0,4}Ce_{0,4}Gd_{0,2}O₃ und des bekannten Festelektrolyten BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O₃ als einem Vergleichsbeispiel wurde mit der so konstruierten Protonendurchlässigkeitsmeßvorrichtung 45 gemessen. Die Protonendurchlässigkeit eines jeden Festelektrolyten wurde in dem Temperaturbereich von 600 bis 800°C gemessen, indem eine vorbestimmte Spannung an den Festelektrolyten angelegt wurde, um einen elektrischen Strom von 5 bis 10 mA zu erzeugen. Die beobachtete Menge an Protonen, die durch den Festelektrolyten hindurchgingen, wurde aus der Konzentration des Wasserstoffes, der in dem Argongasausstoß enthalten war, und dem Fluß bzw. der Strömung des Argongasausstoßes berechnet. Die theoretische Menge an Protonen, die durch den Festelektrolyten hindurchgehen, wurde aus der Menge an elektrischem Strom, der durch den Festelektrolyten hindurchfließt, berechnet, unter der Annahme, daß der durch den Festelektrolyten hindurchfließende elektrische Strom ganz der Verschiebung der Protonen zugeschrieben werden kann. Der Vergleich zwischen der beobachteten Menge und der theoretischen Menge an Protonendurchdringung zeigte, daß alle drei der bewerteten Festelektrolyten vorteilhafte Protonendurchlässigkeit in dem obigen Temperaturbereich besaßen. Und zwar stimmte die beobachtete Menge an Protonen, die durch den Festelektrolyten hindurchgingen, gut mit der theoretischen Menge an Protonendurchdringung, die aus der Menge an elektrischem Strom berechnet wurde, überein.

In der Protonendurchlässigkeitsmeßvorrichtung 45 wird angefeuchteter Wasserstoff zu einer Seite bzw. Fläche des Festelektrolyten zugeführt, während Argongas zu der anderen Seite des Festelektrolyten zugeführt wird. Dies entspricht einer Wasserstoffkonzentrationszelle. Sogar wenn keine Spannung von einer externen Stromquelle angelegt ist, durchdringen Protonen den Festelektrolyten und erzeugen eine elektromotorische Kraft. Bei der obigen Bewertung wurde die Menge an Protonendurchdringung unter der Bedingung, daß keine Spannung angelegt war, als ein Untergrund gemessen, und die beobachtete Menge an Protonendurchdringung wurde berechnet, indem der Untergrund von dem gemessenen Wert abgezogen wurde.

Die anderen Festelektrolyte der ersten Ausführungsform als BaPr_{0,8}Gd_{0,2}O₃ und BaPr_{0,4}Ce_{0,4}Gd_{0,2}O₃, das heißt, jene, die verschiedene Gehalte bzw. Anteile an Pr und Ce besitzen, und jene, die ein Erdalkalimetall enthalten, besitzen ebenfalls die vorteilhafte Protonenleitfähigkeit in dem obigen Temperaturbereich.

Fig. 14 veranschaulicht schematisch die Struktur einer Wasserstoffpumpe 50 gemäß der vierten Ausführungsform. Die Wasserstoffpumpe 50 weist als die Hauptkomponenten einen Festelektrolyten 51 auf, der zwischen Elektroden 52 und 53 angeordnet ist, Halter 54 und 55, die über den Elek-



troden 52 und 53 angeordnet sind, und eine Stromquelle 56. Jeder Festelektrolyt mit hinreichend hoher Protonenleitfähigkeit und hinreichend niedriger Elektronenleitfähigkeit kann als der Festelektrolyt 51 übernommen werden. In dieser Ausführungsform wird $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ als der Festelektrolyt 51 verwendet.

Die Elektroden 52 und 53 sind poröse Gasdiffusionselektroden und bestehen aus einem Material, das hinreichende elektrische Leitfähigkeit besitzt und in der Atmosphäre der zugeführten Gase stabil ist. Die Elektroden 52 und 53 besitzen jeweils eine Edelmetallschicht, die beispielsweise aus Platin besteht, auf einer ihrer Seiten (das heißt, der Seite bzw. Fläche, die mit dem Festelektrolyten 51 in Kontakt kommt). Die Elektroden 52 und 53 stehen über die jeweiligen Edelmetallschichten in engem Kontakt mit dem Festelektrolyten 51. Die Edelmetallschichten können auf den entsprechenden Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten 51 anstelle der Elektroden 52 und 53 ausgebildet sein. Die Edelmetallschichten können mittels einer bekannten Schichtbildungstechnik, wie zum Beispiel Sputtern bzw. Zerstäuben, Abscheidung aus der Gasphase und PVD bzw. physikalische Abscheidung aus der Gasphase, gebildet werden.

Die Halter bzw. Halterungen 54 und 55 besitzen eine Vielzahl von Rillen mit einer vorbestimmten Gestalt, die auf ihren Oberflächen ausgebildet sind. In der montierten Wasserstoffpumpe 50 werden die Rillen mit den angrenzenden Elektroden 52 und 53 kombiniert, um eine Vielzahl von Strömungswegen 54P für die gasförmige Mischung und eine Vielzahl von Strömungswegen 55P für den gasförmigen Wasserstoff zu bilden. Die Strömungswege 54P für die gasförmige Mischung werden mit einer Versorgungsrohrleitung 57 für die gasförmige Mischung verbunden und empfangen eine Zuführung bzw. Versorgung mit einer Wasserstoff-enhaltenden gasförmigen Mischung von der Außenseite der Wasserstoffpumpe 50 her über die Versorgungsrohrleitung 57 für die gasförmige Mischung. Die Strömungswege 55P für den gasförmigen Wasserstoff sind mit einer Wasserstoffausstoßrohrleitung 58 verbunden, und gasförmiger Wasserstoff, der auf der Seite der Strömungswege 55P für den gasförmigen Wasserstoff durch die Funktion bzw. den Betrieb der Wasserstoffpumpe 50 erzeugt wurde, wird über die Wasserstoffausstoßrohrleitung 58 zu der Außenseite der Wasserstoffpumpe 50 entladen bzw. ausgestoßen.

Die Halter 54 und 55 sind aus einem leitfähigen Metall gemacht, zum Beispiel rostfreiem Stahl. In dem Stapel aus dem Festelektrolyten 51, den Elektroden 52 und 53 und den Halterungen 54 und 55 ist ein Dichtungsteil 51A um die Position herum angeordnet, wo die Elektroden 52 und 53 angeordnet sind. Das Dichtungsteil 51A stellt die Luftdichtheit der Strömungswege 54P für die gasförmige Mischung und der Strömungswege 55P für den gasförmigen Wasserstoff sicher. In dieser Ausführungsform besteht das Dichtungsteil 51A aus rostfreiem Stahl. Das Dichtungsteil 51A kann jedoch aus jedem Material gemacht sein, das die Räume zwischen dem Festelektrolyten 51 und den Elektroden 52 und 53 sicher versiegelt bzw. abdichtet und das die hinreichende Luftdichtheit der Gasströmungswege 54P und 55P gewährleistet. Das Dichtungsteil 51A kann aus einem Metall gemacht sein, da in dieser Ausführungsform der Festelektrolyt 51 eine hinreichend niedrige Elektronenleitfähigkeit besitzt. Im Fall, daß ein Festelektrolyt mit einer Elektronenleitfähigkeit von einem spezifischen Niveau wie oder größer als ein spezifisches Niveau des Festelektrolyten 51 übernommen bzw. verwendet wird, sollte der Festelektrolyt 51 von den Haltern 54 und 55 isoliert werden. Und zwar kann das Dichtungsteil 51A aus einem Isoliermaterial gemacht sein, oder

alternativ kann die Oberfläche des Dichtungsteils 51A so verarbeitet sein, daß sie die isolierenden Eigenschaften besitzt.

Die Stromquelle 56, welche eine Gleichstromkonstantspannungsversorgung ist, ist mit den Haltern 54 und 55 verbunden. Der positive Pol bzw. Anschluß der Stromquelle 56 ist mit der Halterung 55 verbunden, wohingegen der negative Pol bzw. Anschluß mit der Halterung 54 verbunden ist. Wenn mittels der Stromquelle 56 eine vorbestimmte Spannung zwischen den Halterungen 54 und 55 angelegt ist, fließt elektrischer Strom von dem Halter 55 zu dem Halter 54 über den Festelektrolyten 51. Die Stromquelle 56 besitzt einen darin angeordneten variablen Widerstand 56A. Der variable Widerstand 56A variiert den Widerstand im Schaltkreis der Wasserstoffpumpe 50 und reguliert den durch den Schaltkreis hindurchfließenden elektrischen Strom, wodurch die Versorgung bzw. Zuführung der Elektrizität durch den Festelektrolyten 51 hindurch kontrolliert bzw. geregelt wird.

In der Wasserstoffpumpe 50 dieser Struktur wird eine Zuführung einer Wasserstoff-enhaltenden gasförmigen Mischung über die Versorgungsrohrleitung 57 für die gasförmige Mischung in die Strömungswege 54P für die gasförmige Mischung eingespeist, und mittels der Stromquelle 56 wird eine vorbestimmte Spannung zwischen den Haltern bzw. Halterungen 54 und 55 angelegt. Wie oben diskutiert wurde, verliert der in der Zuführung bzw. Versorgung der gasförmigen Mischung enthaltene Wasserstoff an der Oberfläche der Elektrode 52 ein Elektron und bildet ein Proton. Das Proton geht durch den Festelektrolyten 51 hindurch und empfängt an der Oberfläche der Elektrode 53, welche auf der Seite der Strömungswege 55P für den gasförmigen Wasserstoff angeordnet ist, ein Elektron und wird wieder zu Wasserstoff. Die Menge von Wasserstoff, die durch den Festelektrolyten 51 in der Form von Protonen hindurchgeht, hängt von der Zuführung der Elektrizität durch den Festelektrolyten 51 hindurch ab. Und zwar ermöglicht es das Regulieren des Widerstandes des in der Wasserstoffpumpe 50 enthaltenen variablen bzw. veränderbaren Widerstandes 56A, daß eine erwünschte Menge an Wasserstoff aus der gasförmigen Mischung separiert wird. Der aus der gasförmigen Mischung separierte Wasserstoff wird bis zu einem erwünschten Niveau bzw. Wert durch das Regulieren der aus der gasförmigen Mischung separierten Menge an Wasserstoff unter Druck gesetzt. Die Wasserstoffpumpe 50 der Ausführungsform verwendet die Protonenleitfähigkeit des Festelektrolyten 51 zur Separation oder Komprimierung von Wasserstoff, und wird folglich vorteilhafterweise in dem spezifischen Temperaturbereich betrieben, wo der Festelektrolyt 51 hinreichende Protonenleitfähigkeit zeigt bzw. besitzt.

Die Wasserstoffpumpe 50 der vierten Ausführungsform nutzt die Protonenleitfähigkeit des Festelektrolyten 51 aus, und separiert somit selektiv nur Wasserstoff aus der gasförmigen Mischung, um Wasserstoff hoher Reinheit hervorzu-
bringen bzw. zu liefern. Die Wasserstoffpumpe 50 der Ausführungsform ermöglicht es, daß, verglichen mit einer konventionellen Wasserstoffpumpe, die einen bekannten protonenleitenden Polymerelektrolyten enthält, der Wasserstoff bis zu einem höheren Niveau bzw. Wert unter Druck gesetzt wird. In der Wasserstoffpumpe, die den Polymerelektrolytfilm enthält, besitzt der Elektrolyt, der aus einem organischen Film, wie zum Beispiel einem Nafionfilm, besteht, unzureichende mechanische Stärke, was es nicht ermöglicht bzw. erlaubt, daß der Wasserstoff bis zu einem hinreichend hohen Niveau bzw. Wert unter Druck gesetzt wird. Einige spezielle Maßnahmen sind erforderlich, um in der Wasserstoffpumpe, die den konventionellen Polymerelektrolytfilm



enthält, die Stärke von einem bestimmten Niveau bzw. Wert zu realisieren; zum Beispiel besitzt die Wasserstoffpumpe eine Vielschichtstruktur, um die Gesamstärke zu erhöhen, oder die Wasserstoffpumpe enthält eine Verstärkung bzw. Aussteifung. In der Wasserstoffpumpe 50 der Ausführungsform besitzt andererseits der Elektrolyt, der aus Keramik besteht, exzellente mechanische Stärke, welche es ermöglicht bzw. erlaubt, daß der Wasserstoff bis zu einem hinreichend hohen Niveau bzw. Wert unter Druck gesetzt wird. Die Wasserstoffpumpe 50 der Ausführungsform kann somit Wasserstoff unter höherem Druck erzeugen als die konventionelle Wasserstoffpumpe ohne irgendeine spezielle Verstärkung bzw. Aussteifung. Mechanische Pumpen werden ebenfalls allgemein verwendet, um das Gas unter Druck zu setzen. Die mechanische Pumpe komprimiert das Gas durch mechanische Bewegungen der entsprechenden Pumpenteile und ist somit natürlicherweise während des Betriebs nicht frei von Vibrationen bzw. Schwingungen. Solche mechanischen Bewegungen beeinflussen ebenfalls die Komponenten, die von den mechanischen Bewegungen betroffen sind, nachteilig bzw. nutzen diese ab. Die Wasserstoffpumpe 50 der Ausführungsform andererseits verwendet keine mechanischen Bewegungen zur Komprimierung des Gases und ist dadurch frei von den in den mechanischen Pumpen beobachteten bzw. auftretenden Problemen.

Anders als der bekannte Polymerelektrolyt, der in der konventionellen Wasserstoffpumpe enthalten ist, erlaubt der Festelektrolyt, der in der Wasserstoffpumpe 50 der Ausführungsform enthalten ist, kein Hindurchdringen von Wassermolekülen mit Protonen und folglich auch keine Produktion von Wasser an der Oberfläche der Elektrode. Eine Verschiebung der hydratisierten Protonen erhöht den Widerstand, der an den Protonen, die durch den Elektrolyten hindurchgehen, anliegt und erhöht dadurch die elektrische Leistung, die von der Wasserstoffpumpe verbraucht wird. Die Wasserstoffpumpe 50 der Ausführungsform verbraucht jedoch die elektrische Leistung nicht verschwenderisch, da in dem Festelektrolyten keine Protonen hydratisiert sind. Die fehlende Erzeugung von Wasser an der Oberfläche der Elektrode erfordert keine zusätzliche Struktur zum Eliminieren der Effekte von Wasser. Die Wasserstoffpumpe der Ausführungsform besitzt dementsprechend einen hinreichenden Konstruktionsfreiheitsgrad.

In der Wasserstoffpumpe 50 der vierten Ausführungsform wird $\text{BaPr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ als der Festelektrolyt 51 verwendet. Irgendwelche andere Festelektrolyte, die aus protonenleitender Keramik bestehen, können ebenfalls verwendet werden, um die Wasserstoffpumpe mit den obigen Vorteilen zu konstruieren. Andere verfügbare Festelektrolyte umfassen jene, die verschiedene molekulare bzw. molare Verhältnisse von Praseodym zu Barium als $\text{BaPr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ besitzen, jene, die Cer aufweisen, das zum Teil an die Stelle des Praseodymplatzes gesetzt wurde, wie zum Beispiel $\text{BaPr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$, jene, die ein Erdalkalimetall aufweisen, das zum Teil an die Stelle des Bariumplatzes gesetzt wurde, wie zum Beispiel $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ und $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Pr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$, und einige bekannte Festelektrolyte, wie zum Beispiel $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$. Jegliche Perowskit-Oxide, die hinreichende Protonenleitfähigkeit besitzen, können verwendet werden, um die Wasserstoffpumpe mit denselben Vorteilen wie die Wasserstoffpumpe 50 der vierten Ausführungsform zu konstruieren bzw. aufzubauen.

Die Wasserstoffpumpe, die irgendeinen der Festelektrolyte der vorliegenden Erfindung aufweist, das heißt, irgendeinen der in der ersten Ausführungsform diskutierten Festelektrolyte, besitzt die unten diskutierten zusätzlichen Vorteile, da die Festelektrolyte der vorliegenden Erfindung vor-

teilhafte Protonenleitfähigkeiten bei niedrigeren Betriebstemperaturen zeigen bzw. besitzen. Zum Beispiel zeigt $\text{BaPr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ vorteilhafte Protonenleitfähigkeiten bei den Temperaturen von 400 bis 700°C.

Verglichen mit der konventionellen Wasserstoffpumpe, die den bekannten protonenleitenden Festelektrolyten enthält, wie zum Beispiel $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$, kann die Wasserstoffpumpe, die irgendeinen der Festelektrolyte der vorliegenden Erfindung enthält, bei niedrigeren Temperaturen betrieben werden, da die Festelektrolyte der vorliegenden Erfindung bei den niedrigeren Temperaturen vorteilhafte Protonenleitfähigkeiten zeigen. Das Betreiben der Wasserstoffpumpe bei den niedrigeren Temperaturen verkürzt vorteilhafterweise die Zeitspanne, die zum Aufheizen der Wasserstoffpumpe auf eine vorbestimmte Betriebstemperatur bei einem Start erforderlich ist, ebenso wie die Zeitspanne, die zum Abkühlen der Wasserstoffpumpe hinunter auf die gewöhnliche Temperatur bei einem Stop bzw. Anhalten erforderlich ist. Die kleinere Differenz zwischen der Betriebstemperatur der Wasserstoffpumpe und der gewöhnlichen Temperatur reduziert wirkungsvoll die Wärmespannung, welche infolge der Differenz im Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen den jeweiligen Komponenten der Wasserstoffpumpe bei einem Start und bei einem Stop bzw. Anhalten der Wasserstoffpumpe auftritt. Dies verbessert die Haltbarkeit bzw. Lebensdauer der Komponenten der Wasserstoffpumpe.

Die Wasserstoffpumpe 50 der Ausführungsform wird in dem Temperaturbereich von 406 bis 700°C betrieben, welcher niedriger ist als jener der konventionellen Wasserstoffpumpe. Dies ermöglicht es, daß preiswertes metallisches Material mit exzellenter Haltbarkeit, zum Beispiel rostfreier Stahl, für die Komponenten der Wasserstoffpumpe 50 verwendet wird. Die konventionelle Wasserstoffpumpe, die den bekannten Festelektrolyten enthält, wird andererseits bei den Temperaturen von 850 bis 1000°C betrieben, so daß Keramikmaterialien mit Widerstand bzw. Widerstandsfähigkeit gegenüber solch hohen Temperaturen oder ultrawärmebeständige Legierungen für die Komponenten der Wasserstoffpumpe verwendet werden sollten. In der Wasserstoffpumpe 50 der vierten Ausführungsform sind die Halter 54 und 55 aus rostfreiem Stahl gemacht. Die Halter 54 und 55 können jedoch aus irgendeinem Material bestehen, das elektrische Leitfähigkeit besitzt und in dem obigen Betriebstemperaturbereich haltbar und in der Atmosphäre der zugeführten gasförmigen Mischung und des ausgestoßenen Wasserstoffes stabil ist. Andere mögliche Materialien als rostfreier Stahl umfassen Titan, Aluminium und Eisen und Kupfer, die mittels Oberflächenbehandlung verarbeitet wurden, wie zum Beispiel Beschichten oder Plattieren, um hinreichende Korrosionswiderstandsfähigkeit zu besitzen.

Obwohl die Wasserstoffpumpe 50 der vierten Ausführungsform nur einen Festelektrolyten aufweist, kann die Wasserstoffpumpe einen Stapel von zwei oder mehr Festelektrolyten enthalten. Fig. 15 veranschaulicht schematisch eine Wasserstoffpumpe 60 von solch einer Struktur. Die in Fig. 15 gezeigte Wasserstoffpumpe 60 besitzt eine ähnliche Struktur wie jene der in Fig. 14 gezeigten Wasserstoffpumpe 50, mit der Ausnahme, daß mehrere Schichten von Festelektrolyten und Elektroden in einem Stapel angeordnet sind. Die entsprechenden Komponenten der Wasserstoffpumpe 60 sind durch gleiche Bezugszeichen gekennzeichnet und werden hier nicht speziell beschrieben. In der Wasserstoffpumpe 60 sind eine Elektrode 59, ein Festelektrolyt 51, eine weitere Elektrode 59, ein weiterer Festelektrolyt 51 und noch eine weitere Elektrode 59 in dieser Reihenfolge aufeinandergelegt bzw. angeordnet, und werden zwischen den Haltern bzw. Halterungen 54 und 55 gehalten. Die Elektro-



den 59 bestehen aus demselben Material wie die Elektroden 52 und 53, die in der Wasserstoffpumpe 50 der vierten Ausführungsform enthalten sind. Wie in der vierten Ausführungsform besitzen die Halter 54 und 55 eine Vielzahl von Rillen bzw. Einkerbungen bzw. Nuten in ihren Oberflächen, welche mit den angrenzenden Elektroden 59 kombiniert werden, um eine Vielzahl von Strömungswegen 54P für die gasförmige Mischung und eine Vielzahl von Strömungswegen 55P für den gasförmigen Wasserstoff aus zubilden.

Wie in dem Fall der Wasserstoffpumpe 50 wird eine Zuführung bzw. Versorgung mit einer Wasserstoff-enthaltenden gasförmigen Mischung von der Außenseite der Wasserstoffpumpe 60 her zu den Strömungswegen 54P für die gasförmige Mischung zugeführt bzw. in diese eingespeist. Wenn mittels der Stromquelle 56 eine vorbestimmte Spannung zwischen den Halterungen 54 und 55 angelegt wird, verliert der in der gasförmigen Mischung enthaltene Wasserstoff ein Elektron und bildet ein Proton an der Oberfläche der ersten Elektrode 59. Das Proton geht durch den ersten Festelektrolyten 51 hindurch und erreicht die zweite Elektrode 59, die auf der gegenüberliegenden Seite angeordnet ist. In der Wasserstoffpumpe 60 grenzt die zweite Elektrode 59 des weiteren an den zweiten Festelektrolyten 51 an. Das Proton geht dementsprechend durch den zweiten Festelektrolyten 51 hindurch und erreicht die dritte Elektrode 59. Das Proton empfängt ein Elektron an der Oberfläche der dritten Elektrode 59 und wird wieder zu Wasserstoff, welcher über die Strömungswege 55P für den gasförmigen Wasserstoff aus der Wasserstoffpumpe 60 herausgenommen wird.

Die so konstruierte Wasserstoffpumpe 60 besitzt dieselben Vorteile wie die Wasserstoffpumpe 50 der vierten Ausführungsform. Ein zusätzlicher Vorteil der Wasserstoffpumpe 60 ist, daß der Stapel aus protonendurchlässigen Festelektrolyten des weiteren die mechanische Stärke bzw. Belastbarkeit der Wasserstoffpumpe verbessert, welches es erlaubt bzw. ermöglicht, daß der Wasserstoff bis zu einem höheren Niveau bzw. Wert unter Druck gesetzt wird. Obwohl in der Wasserstoffpumpe 60 von Fig. 15 zwei Festelektrolyte 51 in Reihe angeordnet sind, können drei oder mehr Festelektrolyte in Reihe angeordnet werden. Wie in der vierten Ausführungsform können jegliche Festkeramikelektrolyte mit hinreichenden Protonenleitfähigkeiten in einem erwünschten Betriebstemperaturbereich für die in der Wasserstoffpumpe 60 enthaltenen Festelektrolyte 51 angewendet bzw. verwendet werden.

In den Wasserstoffpumpen 50 und 60 wird die Menge des durch die Wasserstoffpumpe separierten und komprimierten Wasserstoffes durch das Kontrollieren bzw. Steuern des in dem Schaltkreis angeordneten variablen bzw. veränderbaren Widerstandes 56A reguliert. Ein anderes Verfahren kann jedoch verwendet werden, um die Menge des separierten und komprimierten Wasserstoffes zu regulieren. Zum Beispiel wird ein Ein-Aus-Schalter in dem Schaltkreis der Wasserstoffpumpe angeordnet und in extrem kurzen Zyklen ein- und ausgeschaltet. In dieser modifizierten Struktur kann die Menge des separierten und komprimierten Wasserstoffes durch Kontrollieren bzw. Regeln des Verhältnisses der Ein-Zeit zu der Auszeit (relative Einschaltdauer) reguliert werden.

Die Wasserstoffpumpe der vierten Ausführungsform wird auf ein Brennstoffzellensystem angewendet, welches als eine fünfte Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung diskutiert wird. Fig. 16 ist ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur eines Brennstoffzellensystems 70 der fünften Ausführungsform veranschaulicht. Das Brennstoffzellensystem 70 reformiert einen Rohbrennstoff und erzeugt einen wasserstoffreichen gasförmigen Brennstoff, der

in die Brennstoffzellen eingespeist wird. Vor der Zuführung des wasserstoffreichen Gases zu den Brennstoffzellen wird die Wasserstoffpumpe der vierten Ausführungsform betrieben, um den Wasserstoff aus dem wasserstoffreichen Gas zu separieren und den separierten Wasserstoff sogleich zu speichern, welcher danach in die Brennstoffzellen eingespeist wird. Die Struktur des Brennstoffzellensystems 70 wird zuerst mit der Zeichnung von Fig. 16 beschrieben.

Das Brennstoffzellensystem 70 umfaßt als die Hauptkomponenten einen Methantank 72, einen Wassertank 74, einen Verdampfer 76, einen Reformierer 78, eine Wasserstoffpumpe 80, einen Wasserstofftank 82, Brennstoffzellen 84 und eine Steuereinheit 90. Der Methantank 72 hält das als den Rohbrennstoff verwendete Methan in Reserve. Der Wassertank 74 speichert Wasser, das für die Reformierungsreaktion verwendet wird, die später diskutiert wird. Der Verdampfer 76 empfängt Zuführungen von Methan und Wasser von dem Methantank 72 und dem Wassertank 74, verdampft Wasser, heizt das Wasserdampf-enthaltende Methangas auf und führt das aufgeheizte Dampf-enthaltende Methangas dem Reformierer 78 zu. Die jeweiligen Komponenten des Brennstoffzellensystems 70 werden ausführlich diskutiert.

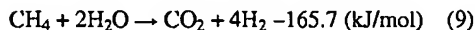
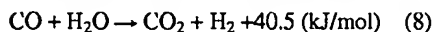
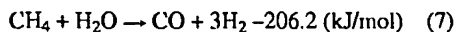
Der Verdampfer 76 ist mit einer Kompressoreinheit 86 und einem Brenner 88 ausgestattet. Der Brenner 88 verwendet Methan, das von dem Methantank 72 zugeführt wird, und reformiertes gasförmiges Abgas, das von der Wasserstoffpumpe (später diskutiert) eingespeist wird, als den Brennstoff und erzeugt Verbrennungsenergie. Die erzeugte Verbrennungsenergie wird dem Verdampfer 76 zugeführt und wird in dem Verdampfer 76 verwendet, um den Rohbrennstoff zu verdampfen und zu erhitzen. Die Menge der durch den Brenner 88 erzeugten Energie wird reguliert, indem man die Mengen an Methan und reformiertem gasförmigen Abgas, die in den Brenner 88 eingespeist werden, kontrolliert bzw. steuert. Der Rohbrennstoff wird folglich in dem Verdampfer 76 auf eine Temperatur erhitzt, die der Reaktionstemperatur in dem Reformierer 78 entspricht. Das durch den Brenner 88 erzeugte heiße Verbrennungsgas wird über die Kompressoreinheit 86 in den Verdampfer 76 eingespeist. Die Kompressoreinheit 86 umfaßt eine Turbine und einen Kompressor. Das von dem Brenner 88 in die Kompressoreinheit 86 eingespeiste Verbrennungsgas läßt die Turbine der Kompressoreinheit 86 rotieren, bevor es in den Verdampfer 76 eingespeist wird. Die Rotation der Turbine in der Kompressoreinheit 86 treibt den Kompressor an, der koaxial in der Turbine angeordnet ist. Der Kompressor nimmt die Außenluft auf und komprimiert sie. Die von dem Kompressor komprimierte Luft wird als das oxidierende Gas der Kathode in den Brennstoffzellen 84 zugeführt und der Zellenreaktion unterworfen.

Die Pumpen 71, 73 und 75 sind jeweils in einem Strömungsweg des Methans von dem Methantank 72 zu dem Brenner 88, einem Strömungsweg des Methans von dem Methantank 72 zu dem Verdampfer 76 und einem Strömungsweg des Wassers von dem Wassertank 74 zu dem Verdampfer 76 angeordnet. Diese Pumpen 71, 73 und 75 sind mit der Steuereinheit 90 verbunden. Die Steuereinheit 90 steuert die Ausgabe der Steuersignale zu diesen Pumpen 71, 73 und 75, um so die Mengen an Methan zu regulieren, die von dem Methantank 72 in den Brenner 88 und den Verdampfer 76 eingespeist werden, und die Menge an Wasser, die von dem Wassertank 74 in den Verdampfer 76 eingespeist wird.

Der verdampfte und erhitzte Rohbrennstoff wird von dem Verdampfer 76 in den Reformierer 78 eingespeist und der Reformierungsreaktion unterworfen, die in dem Reformierer 78 abläuft. Der Reformierer 78 ist mit Nickel gefüllt, das als ein Reformierungskatalysator funktioniert, und die fol-



gende Reformierungsreaktion läuft in dem Reformierer 78 ab, wenn der Rohbrennstoff durch die Oberfläche des Reformierungskatalysators hindurchgeht:



Bei der Dampfreformierungsreaktion des Methans läuft die Zerlegungsreaktion des Methans, die durch Gleichung (7) ausgedrückt wird, gleichzeitig ab mit der Reaktion des Kohlenmonoxids, die durch Gleichung (8) ausgedrückt wird. Die durch Gleichung (9) ausgedrückte Reaktion läuft als Ganzes bzw. insgesamt ab. Die Dampfreformierungsreaktion des Rohbrennstoffes ist insgesamt endotherm. Der Reformierer 78 der Ausführungsform verwendet die Wärme des Methangases, das von dem Verdampfer 76 eingespeist wird, für die Reformierungsreaktion. In dem Brennstoffzellensystem 70 der fünften Ausführungsform wird die gesamte Wärme, die für die Reformierungsreaktion erforderlich ist, durch den Rohbrennstoff zugeführt, der von dem Verdampfer 76 eingespeist wird. Gemäß einer anderen möglichen Anwendung kann der Reformierer 78 mit einem Heizer zur Ergänzung der Energie, die für die Reformierungsreaktion erforderlich ist, ausgestattet sein. Das reformierte Gas, das durch die Umwandlung von Methan durch die Reformierungsreaktion mit einer hinreichenden Zuführung thermischer Energie erzeugt wurde, wird bei den Temperaturen von 600 bis 650°C gehalten und von dem Reformierer 78 ausgestoßen.

Das durch das Reformieren des Rohbrennstoffes erzeugte reformierte Gas wird von dem Reformierer 78 in die Wasserstoffpumpe 80 eingespeist, welche Wasserstoff von bzw. aus dem reformierten Gas separiert. Die Wasserstoffpumpe 80 besitzt dieselbe Struktur wie die Wasserstoffpumpe 50 der vierten Ausführungsform. Eine spezifische Menge an Wasserstoff, welche mit der Zuführung von Elektrizität durch den in der Wasserstoffpumpe 80 enthaltenen Festelektrolyten hindurch korrespondiert, wird von dem reformierten Gas separiert und komprimiert. Eine Stromquelle 100, die als eine separate Komponente von der Wasserstoffpumpe 80 in Fig. 16 veranschaulicht ist, entspricht der in der Wasserstoffpumpe 50 in Fig. 14 enthaltenen Stromquelle 56. Die Stromquelle 100 ist mit der Steuereinheit 90 verbunden, welche die Größe der Ausgangsspannung der Stromquelle 100 steuert und dadurch die Menge des durch die Wasserstoffpumpe 80 separierten und komprimierten Wasserstoffes reguliert.

Der durch die Wasserstoffpumpe 80 von bzw. aus dem reformierten Gas separierte Wasserstoff wird in den Wasserstofftank 82 eingespeist und darin gespeichert. Der in dem reformierten Gas, das in die Wasserstoffpumpe 80 eingespeist wird, enthaltene und von dem reformierten Gas separierte Wasserstoff geht durch den Festelektrolyten in der Form von Protonen hindurch, während die anderen Bestandteile des reformierten Gases als das reformierte gasförmige Abgas von der Wasserstoffpumpe 80 ausgestoßen werden. Wasserstoff, der nicht von der Wasserstoffpumpe 80 separiert wird, verbleibt in dem reformierten gasförmigen Abgas. Das reformierte gasförmige Abgas, das den verbliebenen Wasserstoff enthält, wird in den Brenner 88 eingespeist und für die Verbrennungsreaktion verwendet, um Energie zum Verdampfen und Erhitzen des Rohbrennstoffes zu erzeugen, wie früher diskutiert wurde.

Der Wasserstofftank 82 speichert den durch die Wasserstoffpumpe 80 separierten und komprimierten Wasserstoff.

Der in dem Wasserstofftank 82 gespeicherte Wasserstoff wird als der gasförmige Brennstoff zu den Brennstoffzellen 84 zugeführt. Der Wasserstofftank 82 ist mit einem Drucksensor 83 ausgestattet, der mit der Steuereinheit 90 verbunden ist. Die Steuereinheit 90 empfängt Daten, die den durch den Drucksensor 83 im Wasserstofftank 82 gemessenen Druck repräsentieren, und gibt auf der Grundlage der Eingabedaten ein Steuersignal zu der Stromquelle 100 der Wasserstoffpumpe 80 aus. Wenn die Brennstoffzellen 84 den in dem Wasserstofftank 82 gespeicherten Wasserstoff verbrauchen und den Druck in dem Wasserstofftank 82 erniedrigen, steuert die Steuereinheit 90 die Größe der Ausgangsspannung der Stromquelle 100 und erhöht die Zuführung von Elektrizität durch den in der Wasserstoffpumpe 80 enthaltenen Festelektrolyten hindurch, um so den Druck in dem Wasserstofftank 82 konstant zu halten. Die Erhöhung der Zuführung von Elektrizität durch den Festelektrolyten hindurch erhöht den Druck des durch die Wasserstoffpumpe 80 komprimierten Wasserstoffes bis zu einem Niveau bzw. Wert, das bzw. der erforderlich ist, um eine vorbestimmte Menge an Wasserstoff zu dem Wasserstofftank 82 zuzuführen, wodurch es ermöglicht wird, den Druck in dem Wasserstofftank 82 konstant zu halten.

Ein Ventil 102 ist in einem Strömungsweg angeordnet, der den Wasserstofftank 82 mit den Brennstoffzellen 84 verbindet. Das Ventil 102 reguliert die Menge an Wasserstoff, die von dem Wasserstofftank 82 in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird. Das Ventil 102 ist mit der Steuereinheit 90 verbunden, welche den Ein/Aus-Zustand des Ventils 102 steuert. Die Steuereinheit 90 empfängt Daten, die den Zustand der Energieerzeugung (die Höhe der Belastung) in den Brennstoffzellen 84 umfassen, bestimmt die Menge an gasförmigem Brennstoff (Wasserstoff), der für die Brennstoffzellen 84 erforderlich ist, und gibt auf der Grundlage der Bestimmung ein Steuersignal zu dem Ventil 102 aus.

Die Brennstoffzellen 84 sind Festkeramik-Brennstoffzellen, die wie die Festkeramik- bzw. Festoxid-Brennstoffzellen 20 der zweiten Ausführungsform konstruiert sind. In den Brennstoffzellen 84 wird Wasserstoff als der gasförmige Brennstoff von dem Wasserstofftank 82 zu der Anode zugeführt, wohingegen die Luft, die durch den Kompressor der Kompressoreinheit 86 komprimiert wurde, als das oxidierende Gas zu der Kathode zugeführt wird. Eine spezifische Menge des in die Anode eingespeisten Wasserstoffes wird durch die elektrochemische Reaktion verbraucht, während sie durch die Oberfläche der Anode hindurchgeht. Das gasförmige Brennstoffabgas, das Wasserstoff enthält, der durch die elektrochemische Reaktion nicht verbraucht wurde, wird wieder als der gasförmige Brennstoff in die Brennstoffzellen 84 eingespeist. Der Strömungsweg zum Ausstoßen des gasförmigen Brennstoffabgases von den Brennstoffzellen 84 vereinigt sich mit dem Strömungsweg zum Verbinden des Wasserstofftanks 82 mit den Brennstoffzellen 84 nach dem Ventil 102. Das gasförmige Brennstoffabgas wird dementsprechend mit dem Wasserstoff gemischt, der von dem Wasserstofftank 82 eingespeist wird. Das Abgas des oxidierenden Gases nach der elektrochemischen Reaktion wird direkt aus dem Brennstoffzellensystem 70 ausgestoßen.

Die Brennstoffzellen 84 besitzen dieselbe Struktur wie die Festkeramik-Brennstoffzellen 20 der zweiten Ausführungsform und werden folglich vorteilhafterweise in dem Temperaturbereich von 400 bis 700°C betrieben. Wie zuvor erwähnt, besitzt der gasförmige Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, eine hinreichend hohe Temperatur, wenn er durch den in der Wasserstoffpumpe 80 enthaltenen Festelektrolyten hindurchgeht. Die Temperatur des gasförmigen Brennstoffes nimmt jedoch, während der gasförmige Brennstoff (Wasserstoff) in dem Wasserstoff-



tank 82 gespeichert wird, allmählich ab. In dem Fall, daß die Temperatur des gasförmigen Brennstoffes, der von dem Wasserstofftank 82 in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, nicht hinreichend hoch ist, kann ein Heizer bzw. eine Heizvorrichtung entweder in dem Strömungsweg zum Verbinden des Wasserstofftanks 82 mit den Brennstoffzellen 84 oder innerhalb des Wasserstofftanks 82 angeordnet werden. Diese Anordnung ermöglicht es, daß der gasförmige Brennstoff in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, nachdem er auf die hinreichend hohe Temperatur aufgeheizt worden ist.

Die Steuereinheit 90 ist als ein Logikschaltkreis mit einem Mikrocomputer konstruiert. Die Steuereinheit 90 umfaßt eine CPU 94 zum Ausführen einer Vielzahl von vorbestimmten Operationen gemäß voreingestellten Steuerprogrammen, einen ROM 96, in dem die Steuerprogramme und Steuerdaten, die für die Vielzahl durch die CPU 94 ausgeführten Operationen erforderlich sind, im voraus gespeichert sind, einen RAM 98, in den bzw. von dem die verschiedenen Daten, die für die Vielzahl von durch die CPU 94 ausgeführten Operationen erforderlich sind, vorübergehend geschrieben und ausgelesen werden, und einen Eingabe/Ausgabe-Port 92 zum Eingeben von Detektionssignalen von verschiedenen Sensoren einschließlich den Temperatursensoren und dem Drucksensor und zum Ausgeben von Steuersignalen zu verschiedenen Komponenten einschließlich den Pumpen und den Strömungsregulatoren auf der Grundlage der Ergebnisse der durch die CPU 94 ausgeführten Operationen.

In dem Brennstoffzellensystem 70 der fünften Ausführungsform wird das von dem Reformierer 78 erzeugte wasserstoffreiche Gas in die Wasserstoffpumpe 80 eingespeist, welche Wasserstoff aus dem reformierten Gas separiert und den Wasserstoff komprimiert. Das von dem Reformierer 78 ausgestoßene reformierte Gas wird mittels Reformieren von Methan erzeugt und dadurch auf die Temperaturen von 600 bis 650°C aufgeheizt. Das von dem Reformierer 78 ausgestoßene reformierte Gas kann somit direkt in die Wasserstoffpumpe 80 zur Separation von Wasserstoff eingespeist werden. Die Temperatur des von dem Reformierer 78 ausgestoßenen reformierten Gases liegt innerhalb des Temperaturbereiches, in dem der in der Wasserstoffpumpe 80 enthaltene Festelektrolyt hinreichende Protonenleitfähigkeit zeigt. Es ist dementsprechend nicht erforderlich, eine Heizeinrichtung in der Wasserstoffpumpe 80 anzuordnen oder das reformierte Gas vor der Zuführung zu der Wasserstoffpumpe 80 auf zuheizen. Dies vereinfacht die Struktur des gesamten Brennstoffzellensystems 70.

In dem Brennstoffzellensystem 70 der Ausführungsform ist die Wasserstoffpumpe 80, die den Festelektrolyten enthält, tätig, um Wasserstoff von bzw. aus dem reformierten Gas zu separieren, so daß Wasserstoff hoher Reinheit als der gasförmige Brennstoff in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird. Verglichen mit der konventionellen Struktur, die das reformierte Gas als den gasförmigen Brennstoff ohne Separation von Wasserstoff direkt zuführt, verbessert die Struktur der Ausführungsform die Effizienz der Zellenreaktion in den Brennstoffzellen 84. Die Separation des Wasserstoffes von dem reformierten Gas verhindert wirkungsvoll, daß der resultierende gasförmige Brennstoff mit den Unreinheiten kontaminiert ist, die in dem reformierten Gas enthalten sind. Das reformierte Gas wird durch die Reaktionen der Gleichungen (7) bis (9), die oben spezifiziert sind, erzeugt. Bei der tatsächlichen Reformierungsreaktion bleibt eine Spurenmenge des Zwischenproduktes zurück, und das von dem Reformierer 78 ausgestoßene reformierte Gas enthält eine gewisse Menge an Kohlenmonoxid. Im Falle, daß die Brennstoffzellen 84 Platin als einen Katalysator für die

elektrochemischen Reaktionen enthalten, sollte, da der Platin-Katalysator durch Kohlenmonoxid leicht vergiftet wird, die Konzentration des in dem reformierten Gas enthaltenen Kohlenmonoxids im voraus hinreichend reduziert bzw. verringert werden. In der Struktur dieser Ausführungsform ist der gasförmige Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, Wasserstoff von hinreichend hoher Reinheit, so daß das Brennstoffzellensystem 70 eine zusätzliche Vorrichtung zum Reduzieren bzw. Verringern der Konzentration des in dem reformierten Gas enthaltenen Kohlenmonoxids nicht erfordert.

In dem Brennstoffzellensystem 70 der Ausführungsform ist eine gewisse Menge an komprimiertem Wasserstoff immer in dem Wasserstofftank 82 gespeichert.

Diese Struktur ermöglicht es, daß die Zuführung des gasförmigen Brennstoffes zu den Brennstoffzellen 84 bei einer Variation in der Menge der Energieerzeugung in den Brennstoffzellen 84 schnell geändert wird, das heißt, bei einer Variation in der mit den Brennstoffzellen 84 verbundenen Belastung. Im Fall, daß das System den Wasserstofftank 82 nicht enthält und daß der gasförmige Brennstoff (Wasserstoff), der mittels der Wasserstoffpumpe 80 aus dem reformierten Gas separiert wird, direkt in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, ist es erforderlich, die mittels des Reformierers 78 und der Wasserstoffpumpe 80 verarbeiteten Mengen als Reaktion auf die Variation in der Belastung zu variieren. Und zwar gibt es eine Zeitverzögerung zwischen der Variation in der Belastung und der tatsächlichen Steuerung der Zuführung des gasförmigen Brennstoffes, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird. In dem Brennstoffzellensystem 70 der Ausführungsform wird andererseits die Position des Ventils 102 als Reaktion auf die Variation in der Belastung gesteuert, um so schnell die Zuführung des Brennstoffgases, das in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, auf ein erwünschtes Niveau bzw. einen erwünschten Wert zu regulieren.

Die Wasserstoffpumpe 80, die in dem Brennstoffzellensystem 70 der Ausführungsform enthalten ist, verwendet den Festkeramikelektrolyten mit der Protonendurchlässigkeit. Sogar wenn sich die Menge, die durch die Wasserstoffpumpe 80 verarbeitet wird, abrupt erhöht, so daß sich der Druck, mit dem der Festelektrolyt beaufschlagt wird, beträchtlich ändert, ist der Festkeramikelektrolyt hinreichend widerstandsfähig gegenüber solch einer beträchtlichen Druckänderung. Eine umfassende Freisetzung von Wasserstoff aus dem Wasserstofftank 82 infolge einer Variation (Zunahme) in der Belastung erhöht abrupt die Menge, die von der Wasserstoffpumpe 80 verarbeitet wird, so daß das Niveau bzw. der Wert des in dem Wasserstofftank 82 gespeicherten Wasserstoffes gehalten wird. Wenn eine große Menge an Wasserstoff von der Wasserstoffpumpe 80 in den Wasserstofftank 82 eingespeist wird, tritt eine beträchtliche Druckänderung an der Oberfläche des in der Wasserstoffpumpe 80 enthaltenen Festelektrolyten auf. Der Festkeramikelektrolyt besitzt jedoch hinreichende mechanische Stärke und ist hinreichend widerstandsfähig gegenüber solch einer beträchtlichen Druckänderung.

Die in dem Brennstoffzellensystem 70 der Ausführungsform enthaltene Wasserstoffpumpe 80 erzeugt kein Wasser im Prozeß des Separierens des Wasserstoffes aus dem reformierten Gas, so daß die Wasserstoffpumpe 80 direkt mit dem Wasserstofftank 82 verbunden werden kann. Die Protonen in dem hydratisierten Zustand bewegen sich durch den bekannten Polymerelektrolytfilm hindurch. Die Protonenpumpe, die solch einen Polymerelektrolytfilm enthält, erzeugt somit im Prozeß des Separierens des Wasserstoffes Wasser. Eine Zuführung von Wasser-enthaltendem Wasserstoff zu dem Wasserstofftank 82 bewirkt, daß Wasser in dem



Wasserstofftank **82** gespeichert wird. Dies beeinflusst die Messung des Drucksensors **83** und verhindert eine präzise Detektion bzw. Bestimmung der in dem Wasserstofftank **82** gespeicherten Menge an Wasserstoff. Ein Mechanismus zum Entfernen von Wasser ist dementsprechend in der Wasserstoffpumpe mit dem Polymerelektrolytfilm nach dem Stand der Technik erforderlich. Kein solcher Mechanismus ist jedoch in der Wasserstoffpumpe **80** dieser Ausführungsform erforderlich.

In dem Brennstoffzellensystem **70** der Ausführungsform wird eine bestimmte Menge an Wasserstoff in dem Wasserstofftank **82** gespeichert, um schnell mit einer Variation im Verbrauch an Wasserstoff in den Brennstoffzellen **84** fertig zu werden. In dem Brennstoffzellensystem mit einer hinreichend kleinen Variation in der mit den Brennstoffzellen verbundenen Belastung kann jedoch die Wasserstoffpumpe ohne den Wasserstofftank direkt mit den Brennstoffzellen verbunden werden. Im Fall, daß die Variation in der mit den Brennstoffzellen verbundenen Belastung hinreichend klein ist, kann die Menge des für die Brennstoffzellen erforderlichen Wasserstoffes stabil zugeführt bzw. geliefert werden, indem man die durch den Reformierer verarbeitete Menge steuert und die Stromquelle der Wasserstoffpumpe steuert, um die Zuführung von Elektrizität durch den Festelektrolyten hindurch zu regulieren. Wasserstoff, der durch die Wasserstoffpumpe, die den Festkeramikelektrolyten enthält, separiert wird, enthält kein Wasser sondern befindet sich in einem getrockneten bzw. trockenen Zustand. Kein zusätzlicher Mechanismus zum Entfernen der Effekte von Wasser (zum Beispiel Blockieren des Gasströmungsweges) ist dementsprechend in den Brennstoffzellen erforderlich. Im Fall, daß das Brennstoffzellensystem **70** den Wasserstofftank **82** nicht besitzt, kann die thermische Energie effektiv gespart werden, da die Temperatur des von dem Reformierer **78** ausgestoßenen reformierten Gases gut mit der Betriebstemperatur der Wasserstoffpumpe und der Betriebstemperatur der Brennstoffzellen **84** übereinstimmt.

In dem Brennstoffzellensystem **70** der fünften Ausführungsform führt der Reformierer **78** den Dampfreformierungsprozeß zum Umwandeln des Rohbrennstoffes durch. Eine andere Technik, wie zum Beispiel der Partialoxidationsreformierungsprozeß, kann verwendet bzw. angewendet werden, um den Rohbrennstoff umzuwandeln. Die Wasserstoffpumpe **80** kann Wasserstoff aus dem reformierten Gas separieren und komprimieren, das durch irgendeinen Reformierungsprozeß erzeugt worden ist. Die Brennstoffzellen **84**, die eine Zuführung von Wasserstoff empfangen, können von jedem Typ Brennstoffzelle sein, der Wasserstoff als den gasförmigen Brennstoff verwendet. Andere mögliche Beispiele als die in der zweiten Ausführungsform diskutierten Festkeramik-Brennstoffzellen umfassen Festkeramik-Brennstoffzellen, die bekannte protonenleitende Festelektrolyte aufweisen, Festkeramik-Brennstoffzellen, die sauerstoffionenleitende Zirkoniumoxidfestelektrolyte aufweisen, Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen und Phosphat-Brennstoffzellen.

Das Brennstoffzellensystem **70** der Ausführungsform verwendet Methan, das in dem Methantank **72** gespeichert ist, als den Rohbrennstoff. Andere Rohbrennstoffe als Methan können statt dessen verwendet werden. Wenn das Brennstoffzellensystem als eine stationäre Stromquelle verwendet wird, können die Brennstoffzellen mit einer vorbestimmten Leitung Stadtgas (Erdgas) verbunden werden, um das Stadtgas (Erdgas) als den Rohbrennstoff zu verwenden, anstelle der Zuführung von Methangas aus dem Methantank **72**. Wenn das Stadtgas (Erdgas) ein Odorans enthält, wie zum Beispiel Merkaptan, ist es vorteilhaft, daß ein Reiniger bzw. eine Reinigungsvorrichtung vor dem Reformierer an-

geordnet ist, um das Odorans zu entfernen. Eine andere Anwendung verwendet Methanol, das in einem Methanoltank gespeichert ist, als den Rohbrennstoff anstelle des Methangases. Die für die Reformierungsreaktion von Methanol geeignete Temperatur liegt im allgemeinen niedriger als die Temperatur, die für Methan geeignet ist. Das reformierte Gas wird somit entsprechend den Anforderungen aufgeheizt, bevor es zu der Wasserstoffpumpe und den Brennstoffzellen zugeführt wird. Andere Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Propan und Gasolin bzw. Benzin, können ebenfalls als der Rohbrennstoff verwendet werden.

In dem Brennstoffzellensystem **70** der fünften Ausführungsform wird das reformierte Gas von ungefähr 600 bis 650°C, das durch das Reformieren von Methan erzeugt wurde, in die Wasserstoffpumpe **80** eingespeist. Dies ermöglicht es, daß die Wasserstoffpumpe **80** unter vorteilhaften Bedingungen ohne irgendeinen zusätzlichen Mechanismus zum Regulieren der Temperatur des zu der Wasserstoffpumpe **80** zugeführten reformierten Gases betrieben wird. Im Fall, daß eine Zuführung von Gas, das in eine Wasserstoffpumpe, die einen protonenleitenden Festkeramikelektrolyten enthält, wie die Wasserstoffpumpe **80**, eingespeist wird, zum Zwecke der Separation und Kompression von Wasserstoff, eine Temperatur besitzt, die niedriger als ein spezifischer Temperaturbereich ist, in dem der Festelektrolyt vorteilhafte Protonenleitfähigkeit zeigt, ist ein zusätzlicher Mechanismus erforderlich, um die Betriebstemperatur der Wasserstoffpumpe bis zu dem spezifischen Temperaturbereich aufzuheizen. Wie oben erwähnt wurde, kann die Zuführung von Gas, aus dem Wasserstoff separiert und komprimiert wird, aufgeheizt werden, bevor es in die Wasserstoffpumpe eingespeist wird. Eine alternative Struktur heizt den Festelektrolyten auf, der in der Wasserstoffpumpe enthalten ist. Die Wasserstoffpumpe der letzteren Struktur, das heißt, die Wasserstoffpumpe mit einem Heizer an der Oberfläche des Festelektrolyten, wird unten als eine sechste Ausführungsform gemäß der Erfindung diskutiert.

Die Fig. 17(A) und (B) veranschaulichen schematisch eine Wasserstoffpumpe **110** der sechsten Ausführungsform. Die Wasserstoffpumpe **110** der sechsten Ausführungsform weist einen Festelektrolyten **112** auf, welcher derselbe wie der Festelektrolyt **51** ist, der in der Wasserstoffpumpe **50** der vierten Ausführungsform enthalten ist. Ein Paar von Elektroden **113** und **114**, ein Heizer **115** und ein Thermopaar **116** sind an dem Festelektrolyten **112** angeordnet. Die Elektroden **113** und **114** sind auf gegenüberliegenden Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten **112** angeordnet, während der Heizer **115** und das Thermopaar **116** auf der Seite des Festelektrolyten **112** mit der Elektrode **113** angeordnet sind (siehe Fig. 17(B)). Die Elektroden **113** und **114**, der Heizer **115** und das Thermopaar **116** können mittels eines Dickfilmprozesses ausgebildet werden, bei dem eine leitfähige Paste mittels Siebdruck oder Walzenübertragung aufgedruckt und die aufgedruckte Paste aufgeheizt und gebacken wird. Alternativ können diese Komponenten auch mittels eines Dünnschichtprozesses ausgebildet werden, wie zum Beispiel Sputtern bzw. Zerstäuben oder Vakuumverdampfung. In dieser Ausführungsform wird der Dickfilmprozeß übernommen bzw. verwendet. Die Elektroden **113** und **114**, der Heizer **115** und das Thermopaar **116** werden ausgebildet, indem man Metallpasten der Elektroden **113** und **114**, des Heizers **115** und des Thermopaars **116** separat aufdruckt und die aufgedruckten Pasten gemeinschaftlich erhitzt und bäckt.

Die Elektroden **113** und **114** bestehen vorteilhafterweise aus einem Metall mit einem kleinen Widerstand oder hoher elektrischer Leitfähigkeit. In dieser Ausführungsform sind die Elektroden **113** und **114** aus Platin gemacht. Die Elektroden **113** und **114** können aus einem unedlen Metall, wie zum



Beispiel Nickel oder Kupfer, gemacht sein, so lange wie die Elektroden 113 und 114 in der Atmosphäre, der die Wasserstoffpumpe 110 ausgesetzt wird, nicht korrodieren oder den Widerstand bei den Betriebstemperaturen der Wasserstoffpumpe 110 erhöhen. Der Heizer 115 besteht aus einem Metall mit hinreichendem Widerstand, um den Festelektrolyten 112 bis zu dem spezifischen Temperaturbereich aufzuheizen. Verfügbare Beispiele für das Material für den Heizer 115 umfassen Platin, Gold, Silber und Palladium.

In der Wasserstoffpumpe 110 sind die Elektroden 113 und 114 mit einer Stromquelle 118 verbunden, wohingegen der Heizer 115 mit einer anderen Stromquelle 119 verbunden ist. Die Stromquelle 118 ist eine Gleichstromversorgung, und die Stromquelle 119 ist eine Wechselstromversorgung. Eine Spannung in einer festen Richtung wird zwischen den Elektroden 113 und 114 angelegt, um es zu ermöglichen, daß Wasserstoff in dem Gas, das einer Seite bzw. Fläche des Festelektrolyten 112 zugeführt wird, durch den Festelektrolyten 112 in der Form von Protonen hindurchgeht und die andere Seite des Festelektrolyten 112 erreicht. Der Heizer 115, der einen spezifischen Widerstand besitzt, wird durch eine vorbestimmte Versorgung von Wechselstrom angetrieben bzw. betrieben, um die Temperatur des Festelektrolyten 112 in dem spezifischen Temperaturbereich zu halten. Die Stromquellen 118 und 119 und das Thermopaar 116 sind mit einer Steuereinheit (nicht gezeigt) verbunden. Die Steuereinheit regelt die Zuführung bzw. Versorgung von Elektrizität zu dem Heizer 115 auf der Grundlage der Temperaturdaten des Festelektrolyten 112, die von dem Thermopaar 116 eingegeben werden, und hält dadurch die Temperatur des Festelektrolyten 112 innerhalb des spezifischen Temperaturbereiches, in dem der Festelektrolyt 112 hinreichende Protonendurchlässigkeit besitzt. Die Steuereinheit steuert ebenfalls die Zuführung von Elektrizität zwischen den Elektroden 113 und 114, um so eine erwünschte Menge an Wasserstoff zu separieren und zu komprimieren.

In der Wasserstoffpumpe 110 der sechsten Ausführungsform ist der Heizer 115 an der Oberfläche des Festelektrolyten 112 ausgebildet, um den Festelektrolyten 112 bis zu der Temperatur aufzuheizen, die es ermöglicht, daß der Festelektrolyt 112 hinreichende Protonenleitfähigkeit zeigt. Sogar wenn die Temperatur des Gases, das der Wasserstoffpumpe 110 zugeführt wird, niedriger ist als der spezifische Temperaturbereich, in dem der Festelektrolyt 112 hinreichende Protonenleitfähigkeit zeigen kann, funktioniert die Wasserstoffpumpe 110 der Ausführungsform wirkungsvoll und separiert Wasserstoff aus dem zugeführten Gas und komprimiert den Wasserstoff.

Die Elektroden 113 und 114, der Heizer 115 und das Thermopaar 116 sind mittels des Dickfilmprozesses direkt an der Oberfläche des Festelektrolyten 112 ausgebildet. Dies vereinfacht den Herstellungsprozeß der Wasserstoffpumpe 110 und macht die Wasserstoffpumpe 110 auf vorteilhafte Weise kompakt. In dieser sechsten Ausführungsform sind alle die Elektroden 113 und 114, der Heizer 115 und das Thermopaar 116 gemeinschaftlich auf der Oberfläche des Festelektrolyten 112 mittels des Dickfilmprozesses ausgebildet. Es ist aber nicht notwendig, all diese Komponenten mittels des Filmbildungsprozesses auszubilden. Die Struktur des Ausbildens von wenigstens zwei Komponenten gemeinschaftlich mittels des Filmbildungsprozesses vereinfacht ebenfalls den Herstellungsprozeß der Wasserstoffpumpe 110 und macht die Wasserstoffpumpe 110 auf vorteilhafte Weise kompakt. Zum Beispiel besitzt eine modifizierte Struktur nicht den auf der Oberfläche des Festelektrolyten 112 ausgebildeten Heizer 115 sondern heizt den Festelektrolyten 112 mittels Aufheizen der gesamten Wasserstoffpumpe 110. Eine andere modifizierte Struktur besitzt nicht das auf der

Oberfläche des Festelektrolyten 112 ausgebildete Thermopaar 116 zum direkten Messen der Temperatur des Festelektrolyten 112 sondern schätzt die Temperatur des Festelektrolyten 112 auf der Grundlage der beobachteten Temperatur einer umgebenden Komponente ab, die eine bestimmte Relation zu der Temperatur des Festelektrolyten 112 besitzt. Im Fall, daß die Arbeitsumgebung der Wasserstoffpumpe 110 stabil ist und die gesteuerte Zuführung bzw. Versorgung von Elektrizität zu dem Heizer 115 es ermöglicht, daß die Temperatur des Festelektrolyten 112 mit einer hinreichenden Zuverlässigkeit innerhalb des spezifischen Temperaturbereiches gehalten wird, kann kein Thermopaar zur Messung der Temperatur erforderlich sein.

In der in den Fig. 17(A) und (B) gezeigten Wasserstoffpumpe 110 sind die Elektroden 113 und 114, der Heizer 115 und das Thermopaar 116 so ausgebildet, daß sie einander nicht überlappen. Gemäß einer anderen möglichen Anwendung können diese Komponenten so ausgebildet sein, daß sie einander auf dem Festelektrolyten 112 überlappen. Diese modifizierte Struktur wird realisiert, indem man isolierende Schichten aus Glaspaste zwischen die entsprechenden Metallpasten der Komponenten aufdruckt. Diese Struktur erhöht den Grad an Freiheit, die man bei der Anordnung der Elektroden, des Heizers und des Thermopaars, die auf den Festelektrolyten ausgebildet sind, hat.

In der Wasserstoffpumpe 110 der sechsten Ausführungsform wird Gleichstrom zu den Elektroden 113 und 114 durch die Stromquelle 118 zugeführt, wohingegen Wechselstrom zu dem Heizer 115 durch die Stromquelle 119 zugeführt wird. Diese Struktur verhindert effektiv die Interferenz der Gleichströme oder der Wechselströme, die die Regulation der elektrischen Ströme komplizieren kann. Im Fall, daß eine Gleichstromversorgung mit den beiden Elektroden 113 und 114 und dem Heizer 115 verbunden ist, sollte die Zeit für die Zuführung der Elektrizität zu den Elektroden 113 und 114 um die Zeit für die Zuführung der Elektrizität zu dem Heizer 115 abwechselnd geschaltet werden. Dies verhindert die Interferenz der durch die entsprechenden Komponenten hindurchfließenden Gleichströme.

Die vierten bis sechsten Ausführungsformen beziehen sich auf die Wasserstoffpumpe zum Separieren und Komprimieren von Wasserstoff, welche die Protonenleitfähigkeit der in der ersten Ausführungsform diskutierten Festkeramikelektrolyten ausnutzt. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit solcher Festelektrolyte kann verwendet werden, um einen Sauerstoffkonzentrationssensor zum Messen der Konzentration des in einem Gas enthaltenen Sauerstoffs zu konstruieren bzw. zu bauen. Der Sauerstoffkonzentrationssensor, der solch einen Festelektrolyten enthält, wird auf ein Brennstoffzellensystem angewendet, welches unten als eine siebte Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben wird.

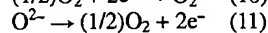
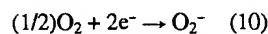
Die Festelektrolyte der ersten Ausführungsform besitzen die Sauerstoffionenleitfähigkeit wie unten diskutiert. Fig. 18 zeigt die Messungen der Sauerstoffionentransmissionsrate in Bezug auf einige Festelektrolyte. Die Messung wurde durchgeführt für die Festelektrolyte der ersten Ausführungsform $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ und $\text{BaPr}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ und den bekannten Festelektrolyten $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_3$. Wie $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_3$ besaßen sowohl $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ als auch $\text{BaPr}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$, die in der ersten Ausführungsform diskutiert wurden, hinreichende Sauerstoffionentransmissionsraten in dem Temperaturbereich von 400 bis 700°C. Dies bedeutet, daß diese Festelektrolyte vorteilhafte Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzen. Unter den Daten aus Fig. 18 ist die Sauerstoffionentransmissionsrate von $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ beträchtlich kleiner als jene der anderen Festelektrolyte. $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$ wird einem spezifischen Reduzierungspro-



zeß unterworfen, um seine Sauerstoffionentransmissionsrate bis zu dem Niveau bzw. auf den Wert der anderen Festelektrolyte zu erhöhen. Der spezifische Reduzierungsprozeß behandelt den Festelektrolyten in der Atmosphäre aus angefeuchtetem Wasserstoff bei einer vorbestimmten Temperatur vor der Messung der Ionentransmissionsrate.

Fig. 19 ist ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur eines Brennstoffzellensystems 120 mit einem Sauerstoffkonzentrationsensor 132, der solch einen sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten enthält, als die siebte Ausführungsform veranschaulicht. Das Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform besitzt keine Wasserstoffpumpe zum Separieren des Wasserstoffs aus dem reformierten Gas sondern führt das reformierte Gas als den gasförmigen Brennstoff den Brennstoffzellen zu. Das Brennstoffzellensystem 120 ist mit einer CO-selektiven Oxidationseinheit 130 zum Reduzieren bzw. Verringern der Konzentration des in dem gasförmigen Brennstoff enthaltenen Kohlenmonoxids ausgestattet. Der Sauerstoffkonzentrationsensor 132 wird verwendet, um die Menge des in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeisten Sauerstoffes zu regulieren.

Das Folgende beschreibt das Prinzip des Sauerstoffkonzentrationsensors 132, der in dem Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform enthalten ist. Der Sauerstoffkonzentrationsensor 132 ist als eine Sauerstoffkonzentrationszelle konstruiert, die den Festelektrolyten enthält. Fig. 20 zeigt das Prinzip einer Sauerstoffkonzentrationszelle, die den Festelektrolyten enthält. Der Festelektrolyt besitzt Sauerstoffionenleitfähigkeit, wie früher diskutiert wurde. Die Zuführung von Gasen mit verschiedenen Konzentrationen an Sauerstoff zu den entsprechenden Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten, wie in Fig. 20 gezeigt, bewirkt somit, daß eine elektromotorische Kraft in dem Schaltkreis, der den Festelektrolyten enthält, entsprechend der Differenz in der Sauerstoffkonzentration zwischen den entsprechenden Seiten des Festelektrolyten erzeugt wird. Die folgenden Reaktionen schreiten an den entsprechenden Seiten des Festelektrolyten fort bzw. laufen ab:



Gleichung (10) zeigt die Reaktion, die an der einen Elektrode abläuft, wo das zugeführte Gas die höhere Konzentration an Sauerstoff besitzt, und Gleichung (11) zeigt die Reaktion, die an der anderen Elektrode abläuft, wo das zugeführte Gas die niedrigere Konzentration an Sauerstoff besitzt. Die Zuführung von Gasen mit verschiedenen Konzentrationen an Sauerstoff zu den entsprechenden Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten bewirkt, daß eine elektromotorische Kraft gemäß der Differenz in der Sauerstoffkonzentration zwischen den zugeführten Gasen erzeugt wird. Die elektromotorische Kraft wird gemessen unter der Bedingung, daß die Konzentration an Sauerstoff, der in einem Gas, das zu dem Festelektrolyten zugeführt wird, enthalten ist, fixiert bzw. konstant ist. Dies bestimmt die Konzentration des Sauerstoffes, der in dem anderen Gas, das zu dem Festelektrolyten zugeführt wird, enthalten ist. Der in dem Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform enthaltene Sauerstoffkonzentrationsensor 132 empfängt eine Zuführung von Luft mit einer festen Konzentration an Sauerstoff zu einer Seite des Festelektrolyten und eine Zuführung von gasförmigem Brennstoff (später diskutiert) zu der anderen Seite und mißt die elektromotorische Kraft, um die Konzentration des in dem gasförmigen Brennstoff enthaltenen Sauerstoffes zu bestimmen bzw. zu ermitteln.

Die Struktur des Brennstoffzellensystems 120 der siebten Ausführungsform wird mit der Zeichnung von Fig. 19 be-

schrieben. Das Brennstoffzellensystem 120 umfaßt als die Hauptkomponenten einen Methanoltank 122, einen Wassertank 74, einen Verdampfer 76, einen Reformierer 124, Brennstoffzellen 84 und eine Steuereinheit 90. Der Wassertank 74, der Verdampfer 76, die Brennstoffzellen 84 und die Steuereinheit 90 sind identisch mit jenen, die in dem Brennstoffzellensystem 70 der fünften Ausführungsform enthalten sind, und werden folglich hier nicht speziell beschrieben werden. Das Folgende beschreibt die Komponenten, die verschieden von jenen des Brennstoffzellensystems 70 sind.

Das Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform verwendet Methanol als den Rohbrennstoff und enthält folglich den Methanoltank 122 anstelle des Methanoltanks 72 der fünften Ausführungsform. In der siebten Ausführungsform wird der in dem Verdampfer 76 verdampfte und erhitzte Rohbrennstoff in den Reformierer 124 eingespeist und der in dem Reformierer 124 fortschreitenden bzw. ablaufenden Dampfreformierungsreaktion unterworfen. Das durch den Reformierer 124 erzeugte wasserstoffreiche reformierte Gas wird als der gasförmige Brennstoff zu den Brennstoffzellen 84 zugeführt, ohne den Prozeß des Separierens von Wasserstoff von bzw. aus dem reformierten Gas. Der Reformierer 124 enthält eine Reformierereinheit 126, eine Verschiebungseinheit 128 und die CO-selektive Oxidationseinheit 130 und verringert die Konzentration des Kohlenmonoxids, das in dem durch die Reformierung des Rohbrennstoffes erzeugten reformierten Gases enthalten ist, vor der Zuführung zu den Brennstoffzellen 84. Der Sauerstoffkonzentrationsensor 132 und ein Kohlenmonoxidkonzentrationsensor 136 sind nach der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 angeordnet. Die in dem Reformierer 124 ablaufende Dampfreformierungsreaktion wird später diskutiert werden.

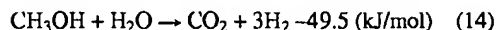
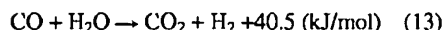
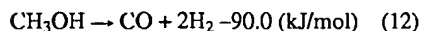
Wie oben erwähnt wurde, in dem Brennstoffzellensystem 120 der Ausführungsform, besitzt der Reformierer 124 die Struktur des Verringerns der Konzentration des in dem reformierten Gas enthaltenen Kohlenmonoxids. Die hier verwendeten Brennstoffzellen 84 erfordern, daß der gasförmige Brennstoff eine hinreichend niedrige Konzentration an Kohlenmonoxid besitzt. Konkrete Beispiele der Brennstoffzellen 84 umfassen Festkeramik-Brennstoffzellen und Phosphat-Brennstoffzellen mit dem Platinkatalysator, der leicht bzw. schnell durch Kohlenmonoxid vergiftet wird.

In dem Brennstoffzellensystem 70 der fünften Ausführungsform wird das von der Wasserstoffpumpe 80 nach der Separation des Wasserstoffs ausgestoßene reformierte gasförmige Abgas als der Brennstoff des Brenners 88 verwendet, und das von den Brennstoffzellen 84 ausgestoßene gasförmige Brennstoffabgas wird als der gasförmige Brennstoff wiederverwendet. In dem Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform wird andererseits das von den Brennstoffzellen 84 ausgestoßene gasförmige Brennstoffabgas als der Brennstoff des Brenners 88 verwendet. Die elektrochemischen Reaktionen, die in den Brennstoffzellen 84 ablaufen, verbrauchen nicht allen in dem gasförmigen Brennstoff enthaltenen Wasserstoff, sondern eine bestimmte Menge an Wasserstoff verbleibt in dem ausgestoßenen gasförmigen Brennstoffabgas. In dem Brennstoffzellensystem 120 der Ausführungsform enthält der gasförmige Brennstoff eine bestimmte Menge an Kohlendioxid, so daß das gasförmige Brennstoffabgas nicht als der gasförmige Brennstoff wiederverwendet wird sondern als der Brennstoff des Brenners 88 verwendet wird. Diese Struktur verschwendet keinen Brennstoff und stellt einen hohen energetischen Wirkungsgrad sicher.

Die Reformierereinheit 126 in dem Reformierer 124 ist mit einem Reformierungskatalysator gefüllt, wie der in dem Brennstoffzellensystem 70 enthaltene Reformierer 78. Das



Rohbrennstoffgas wird der Dampfreformierungsreaktion unterworfen während es durch die Oberfläche des Reformierungskatalysators hindurchgeht. Da in dieser Ausführungsform Methanol als der Rohbrennstoff verwendet wird, besitzt die Reformiereinheit 126 den Reformierungskatalysator, der für die Reformierungsreaktion von Methanol geeignet ist, zum Beispiel einen Cu-Zn-Katalysator. Die folgende Reformierungsreaktion des Methanols läuft in der Reformiereinheit 126 ab:



Bei der Dampfreformierungsreaktion des Methanols läuft die Zerlegungsreaktion des Methanols, die durch Gleichung (12) ausgedrückt wird, gleichzeitig mit der Reaktion des Kohlenmonoxids ab, die durch die Gleichung (13) ausgedrückt wird. Die Reaktion, die durch Gleichung (14) ausgedrückt wird, läuft als Ganzes bzw. insgesamt ab. Die Reaktion des Dampfreformierens des Rohbrennstoffes ist insgesamt endotherm. Die Reformiereinheit 126 benötigt dementsprechend eine Zuführung an Wärme. Wie bei dem Brennstoffzellensystem 70 der fünften Ausführungsform wird der Rohbrennstoff in der Struktur der siebten Ausführungsform auf eine hinreichend hohe Temperatur mittels des Brenners 88 aufgeheizt, bevor er in den Reformierer 124 eingespeist wird. Die Reformiereinheit 126 kann jedoch mit einer zusätzlichen Heizeinrichtung ausgestattet sein.

Die Verschiebungseinheit 128 empfängt eine Zuführung des durch die Reformiereinheit 126 erzeugten reformierten Gases und verringert die Konzentration des in dem reformierten Gas enthaltenen Kohlenmonoxids durch die Reaktion von Gleichung (13). Unter den Reaktionen der Gleichungen (12) bis (14), die in der Reformiereinheit 126 ablaufen bzw. fortschreiten, ist die Verschiebungsreaktion von Gleichung (13) exotherm und wird mit einer Zunahme der Temperatur verlangsamt. Unter den normalen Temperaturbedingungen der Reformiereinheit 126 verbleibt eine bestimmte Menge an Kohlenmonoxid in dem reformierten Gas, wenn die Reaktionen das Gleichgewicht erreichen. In dem Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform ist der Reformierer 124 mit der Verschiebungseinheit 128 ausgestattet, in welcher die Verschiebungsreaktion der Gleichung (13) abläuft und die Konzentration des in dem reformierten Gas enthaltenen Kohlenmonoxids verringert. Die Verschiebungseinheit 128 kann mit einem einzelnen Katalysator gefüllt sein, um die Verschiebungsreaktion von Gleichung (13) zu beschleunigen, oder sie kann alternativ mit einer Vielzahl von Katalysatoren gefüllt sein. Im letzteren Fall kann zum Beispiel die Verschiebungseinheit einen Hochtemperaturverschiebungsabschnitt enthalten, der mit einem Eisenkatalysator zum Beschleunigen der Verschiebungsreaktion bei den relativ hohen Temperaturen gefüllt ist, und einen Niedrigtemperaturverschiebungsabschnitt, der mit einem Kupferkatalysator zum Beschleunigen der Verschiebungsreaktion bei den niedrigeren Temperaturen gefüllt ist.

Die CO-selektive Oxidationseinheit 130 empfängt eine Zuführung des reformierten Gases mit der verringerten Konzentration an Kohlenmonoxid von der Verschiebungseinheit 128 und oxidiert selektiv das in dem reformierten Gas verbliebene Kohlenmonoxid, um die Konzentration des Kohlenmonoxids weiter zu verringern. Die CO-selektive Oxidationseinheit 130 ist mit Trägern mit einem CO-selektiven Oxidationskatalysator, der darauf getragen wird, gefüllt. Beispiele für den CO-selektiven Oxidationskatalysator

umfassen Platin, Ruthenium, Palladium, Gold und Legierungen, die diese Metalle als die Hauptelemente enthalten. Die Konzentration des Kohlenmonoxids in dem von der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 ausgestoßenen resultierenden gasförmigen Brennstoff hängt von der Betriebstemperatur der CO-selektiven Oxidationseinheit 130, der Konzentration des Kohlenmonoxids in dem in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeisten reformierten Gases und dem Fluß bzw. der Strömung des reformierten Gases pro Einheitsvolumen des Katalysators in der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 ab.

Der Sauerstoffkonzentrationsensor 132, der den Festelektrolyten enthält, ist in dem Strömungsweg zum Verbinden der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 mit den Brennstoffzellen 84 angeordnet. Der Sauerstoffkonzentrationsensor 132 empfängt Zuführungen von Gasen mit verschiedenen Konzentrationen an Sauerstoff, die in die entsprechenden Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten eingespeist werden, und mißt die an dem Festelektrolyten erzeugte elektromotorische Kraft, wie früher beschrieben wurde. Der von der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 ausgestoßene gasförmige Brennstoff wird einer Seite des Festelektrolyten zugeführt, während die Luft mit einer festen bzw. konstanten Konzentration an Sauerstoff zu der anderen Seite des Festelektrolyten zugeführt wird. Wenn die Konzentration des in dem gasförmigen Brennstoff enthaltenen Sauerstoffes hinreichend niedrig ist, tritt eine elektromotorische Kraft von oder größer als ein vorbestimmtes Niveau an dem Festelektrolyten auf.

Die CO-selektive Oxidationseinheit 130 ist mit einem Gebläse 134 verbunden, das eine Zuführung der Sauerstoffenthaltenden Luft, die für die CO-selektive Oxidationsreaktion erforderlich ist, einspeist. Das Gebläse 134 und der Sauerstoffkonzentrationsensor 132 sind mit der Steuereinheit 190 verbunden. Der Sauerstoffkonzentrationsensor 132 mißt die elektromotorische Kraft, die an dem darin angeordneten Festelektrolyten erzeugt wird, und gibt die beobachtete bzw. gemessene elektromotorische Kraft als Daten aus, die in Beziehung zu der Konzentration des Sauerstoffes stehen, der in dem gasförmigen Brennstoff enthalten ist, der von der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 ausgestoßen wird. Die Steuereinheit 90 gibt ein Steuersignal zu dem Gebläse 134 auf der Grundlage der Dateneingabe von dem Sauerstoffkonzentrationsensor 132 aus und reguliert die Zuführung der Luft, die in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird. Im Fall, daß die Konzentration des Sauerstoffes in dem von der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 ausgestoßenen gasförmigen Brennstoff höher ist als ein vorbestimmtes Niveau, ermittelt die Steuereinheit 90, daß eine Überschussmenge an Luft in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, und erniedrigt die Menge an Luft, die von dem Gebläse 134 in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird.

Die Überschussmenge an der Luft, die von dem Gebläse 134 in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, bewirkt, daß Sauerstoff in dem gasförmigen Brennstoff verbleibt. Dies führt zu dem folgenden Nachteil. Sauerstoff, der in dem gasförmigen Brennstoff verbleibt, oxidiert Wasserstoff an einem Elektrodenkatalysator (zum Beispiel Platin oder eine Platin-enthaltende Legierung) in den Brennstoffzellen und erzeugt Wasser mit Wärme. Das Fortschreiten der Oxidation des Wasserstoffs verbraucht Wasserstoff, der den elektrochemischen Reaktionen in den Brennstoffzellen unterworfen werden sollte. Dies erniedrigt den energetischen Wirkungsgrad des gesamten Brennstoffzellensystems.

Wenn dagegen eine ungenügende Menge an Luft von dem Gebläse 134 in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 ein-



gespeist wird, kann die CO-selektive Oxidationseinheit 130 die Konzentration des Kohlenmonoxids nicht hinreichend verringern, so daß unerwünschtes Kohlenmonoxid in dem gasförmigen Brennstoff verbleibt. In dem Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform ist der Kohlenmonoxidkonzentrationsensor 136 zum Messen der Konzentration des in dem gasförmigen Brennstoff enthaltenen Kohlenmonoxids in dem Strömungsweg zum Verbinden des Reformierers 124 mit den Brennstoffzellen 84 angeordnet. Der Kohlenmonoxidkonzentrationsensor 136 ist mit der Steuereinheit 90 verbunden und gibt Daten, die in Beziehung zu der Konzentration des Kohlenmonoxids in dem gasförmigen Brennstoff stehen, zu der Steuereinheit 90 aus. Im Fall, daß der gasförmige Brennstoff eine hohe Konzentration an Kohlenmonoxid enthält, gibt die Steuereinheit 90 ein Steuersignal zu dem Gebläse 134 aus und erhöht die Betriebsmenge des Gebläses 134, um so die Menge an Sauerstoff zu erhöhen, die in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird. Der Kohlenmonoxidkonzentrationsensor 136, der einen Polymerelektrolytfilm enthält, empfängt Zuführungen eines Zielgases und der Luft, die in die entsprechenden Seiten bzw. Flächen des Polymerelektrolytfilms eingespeist werden, und mißt eine elektromotorische Kraft, die an dem Polymerelektrolytfilm erzeugt wird, um die Konzentration von Kohlenmonoxid in dem Zielgas zu bestimmen bzw. zu ermitteln. Da eine Variation der Konzentration des in dem Zielgas enthaltenen Kohlenmonoxids den Vergiftungszustand des Polymerelektrolytfilms verändert und die elektromotorische Kraft beeinflußt, kann der Kohlenmonoxidkonzentrationsensor 136 die Konzentration des Kohlenmonoxids auf der Grundlage der beobachteten bzw. gemessenen elektromotorischen Kraft bestimmen.

In dem so konstruierten Brennstoffzellensystem 120 reguliert die Steuereinheit 90 die Menge der Luft, die von dem Gebläse 134 in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, entsprechend einer in dem Flußdiagramm von Fig. 21 gezeigten Luftzuführungssteuerroutine. Diese Routine wird wiederholt in vorbestimmten Zeitintervallen ausgeführt, nachdem eine Zuführung des gasförmigen Brennstoffes zu den Brennstoffzellen 84 mit dem Start des Brennstoffzellensystems 120 begonnen hat.

Wenn das Programm in die Routine von Fig. 21 eintritt, liest die CPU 94 der Steuereinheit 90 zuerst eine Sauerstoffkonzentration DO_2 in dem gasförmigen Brennstoff, die von dem Sauerstoffkonzentrationsensor 132 gemessen wurde, im Schritt S200 aus. Eine konkrete Prozedur des Schrittes S200 mißt die an dem in dem Sauerstoffkonzentrationsensor 132 enthaltenen Festelektrolyten erzeugte elektromotorische Kraft und liest die Sauerstoffkonzentration, die der beobachteten bzw. gemessenen elektromotorischen Kraft entspricht, aus einer Karte bzw. Tabelle aus, welche die Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft und der Sauerstoffkonzentration repräsentiert und im voraus im ROM 96 gespeichert wird.

Die Eingangssauerstoffkonzentration DO_2 wird mit einem vorbestimmten Referenzwert "x" im Schritt S210 verglichen. Der Referenzwert "x" wird als das zulässige Maximum der Sauerstoffkonzentration in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, festgesetzt und in der Steuereinheit 90 gespeichert. Im Fall, daß die Sauerstoffkonzentration DO_2 größer als der vorbestimmte Referenzwert "x" im Schritt S210 ist, bestimmt bzw. ermittelt die CPU 94, daß eine Überschußmenge an Luft in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, und gibt ein Steuersignal zu dem Gebläse 134 aus, um die Betriebsmenge des Gebläses 134 um $\Delta S1$ im Schritt S220 zu erniedrigen. Das Programm verläßt dann diese Routine. $\Delta S1$ stellt eine minimale Einheit der Betriebs-

menge des Gebläses 134 in der abnehmenden Richtung dar.

Im Fall, daß die Sauerstoffkonzentration DO_2 nicht größer als der Referenzwert "x" im Schritt S210 ist, liest andererseits die CPU 94 eine Kohlenmonoxidkonzentration DCO in dem gasförmigen Brennstoff, die durch den Kohlenmonoxidkonzentrationsensor 136 gemessen wurde, im Schritt S230 aus. Die Eingangskohlenmonoxidkonzentration DCO wird mit einem vorbestimmten Referenzwert im Schritt S240 verglichen. Der Referenzwert "y" wird als das zulässige Maximum der Kohlenmonoxidkonzentration in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, festgesetzt und in der Steuereinheit 90 gespeichert. Im Fall, daß die Kohlenmonoxidkonzentration DCO größer ist als der vorbestimmte Referenzwert "y" im Schritt S240, bestimmt bzw. ermittelt die CPU 94, daß die ungenügende Menge der Luft in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, und gibt ein Steuersignal an das Gebläse 134 aus, um die Betriebsmenge des Gebläses 134 um $\Delta S2$ im Schritt S250 zu erhöhen. Das Programm verläßt dann diese Routine. $\Delta S2$ stellt eine minimale Einheit der Betriebsmenge des Gebläses 134 in der zunehmenden Richtung dar. Im Fall, daß die Kohlenmonoxidkonzentration DCO nicht größer als der vorbestimmte Referenzwert "y" im Schritt S240 ist, bestimmt bzw. ermittelt die CPU 94, daß die Zuführung der Luft, die in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, weder übermäßig noch ungenügend ist und verläßt diese Routine.

In dem Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform ermöglicht diese Steuerprozedur eine Zuführung des gasförmigen Brennstoffes, der eine hinreichend niedrige Konzentration an Kohlenmonoxid besitzt und der keinen unerwünschten Sauerstoff enthält, zu den Brennstoffzellen 84. In dem Reformierer, 124 dieser Ausführungsform sind sowohl die Verschiebungseinheit 128 als auch die CO-selektive Oxidationseinheit 130 tätig, um die Konzentration des in dem reformierten Gas enthaltenen Kohlenmonoxids zu verringern und um den gasförmigen Brennstoff zu erzeugen, der eine hinreichend niedrige Konzentration an Kohlenmonoxid besitzt. Der Reformierer 124 muß nicht mit der Verschiebungseinheit 128 ausgestattet sein, im Falle, daß die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eine hinreichende Kapazität zum Reduzieren bzw. Verringern der Konzentration des Kohlenmonoxids aufweist. Der Reformierer 124 kann jede beliebige Struktur besitzen, die in hinreichendem Ausmaß die Konzentration des Kohlenmonoxids in dem resultierenden gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, verringert. Die zulässig Konzentration an Kohlenmonoxid in dem gasförmigen Brennstoff hängt von dem Typ bzw. der Art der Brennstoffzellen 84 ab.

Die Betriebstemperatur der CO-selektiven Oxidationseinheit 130, die mit einem Platinkatalysator, Rutheniumkatalysator, Palladiumkatalysator, Goldkatalysator oder Legierungskatalysator, der irgendeines dieser Metalle als das Hauptelement enthält, gefüllt ist, liegt im allgemeinen bei 80 bis 100°C. Diese Betriebstemperatur ist beträchtlich niedriger als der spezifische Temperaturbereich, in dem der Festelektrolyt, der in dem Sauerstoffkonzentrationsensor 132 enthalten ist, die hinreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit zeigt. Der von der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 ausgestoßene gasförmige Brennstoff kann folglich vor der Zuführung zu dem Sauerstoffkonzentrationsensor 132 aufgeheizt werden, oder alternativ kann der gesamte Sauerstoffkonzentrationsensor 132 aufgeheizt werden. In noch einem weiteren Beispiel kann, wie die Wasserstoffpumpe 110 der sechsten Ausführungsform, ein Heizer, der als Heizeinrichtung fungiert, an der Oberfläche des Festelektrolyten in dem Sauerstoffkonzentrationsensor 132 ausgebildet werden. Diese Struktur verbraucht eine geringere Menge an



Energie und ist somit vorteilhafter, verglichen mit der Struktur des Heizens des gasförmigen Brennstoffes oder des gesamten Sauerstoffkonzentrationsensors 132. Fig. 22 veranschaulicht schematisch einen Sauerstoffkonzentrationsensor 132A dieser vorteilhaften Struktur.

Der Sauerstoffkonzentrationsensor 132A hat eine Struktur, die ähnlich zu jener der in den Fig. 17(A) und (B) gezeigten Sauerstoffpumpe 110 ist, und die identischen Komponenten werden mittels gleicher Bezugszeichen bezeichnet und werden hier nicht speziell beschrieben. Der Hauptunterschied zwischen dem Sauerstoffkonzentrationsensor 132A und der Wasserpumpe 110 ist, daß die Elektroden 113 und 114 mit einem Spannungsmeßgerät 117 anstelle der Gleichstromversorgung 118 verbunden sind, da der Sauerstoffkonzentrationsensor 132A die zwischen den Elektroden 113 und 114 erzeugte elektromotorische Kraft mißt. Der von der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 ausgestoßene gasförmige Brennstoff wird in eine Seite bzw. Fläche des Festelektrolyten 112 eingespeist, wohingegen die Luft in die andere Seite bzw. Fläche eingespeist wird. Die Steuereinheit 90 empfängt die Spannungsdaten, die von dem Spannungsmeßgerät 117 in dem Sauerstoffkonzentrationsensor 132A gemessen werden, und bestimmt die Konzentration des Sauerstoffes in dem gasförmigen Brennstoff.

Das Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform mißt die Konzentration des in dem gasförmigen Brennstoff enthaltenen Sauerstoffes mit dem Sauerstoffkonzentrationsensor 132 und reguliert die Zuführung der Luft, die in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, auf der Grundlage der beobachteten bzw. gemessenen Sauerstoffkonzentration. Die geeignete Regulation der Sauerstoffzufuhr verhindert, daß Sauerstoff in dem gasförmigen Brennstoff zurückbleibt und daß Wasserstoff an dem Elektrodenkatalysator in den Brennstoffzellen oxidiert wird. Der Sauerstoffkonzentrationsensor 132A mit dem kompakten Körper spart die Energie, die für das Aufheizen des Festelektrolyten verbraucht wird, und gewährleistet den hohen energetischen Wirkungsgrad des gesamten Brennstoffzellensystems. Die Zuführung der Luft, die in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, wird gesteuert auf der Grundlage der Konzentration des Sauerstoffs ebenso wie der Konzentration des Kohlenmonoxids in dem gasförmigen Brennstoff. Diese Struktur ermöglicht es, daß die Konzentration des Kohlenmonoxids in dem gasförmigen Brennstoff, der von der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 ausgestoßen wird, hinreichend erniedrigt wird.

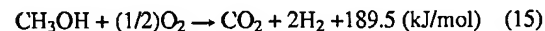
In dem Brennstoffzellensystem 120 der Ausführungsform ist der Sauerstoffkonzentrationsensor 132 im Inneren des Reformierers 124 angeordnet, wohingegen der Kohlenmonoxidkonzentrationsensor 136 außerhalb des Reformierers 124 angeordnet ist. Die Plätze bzw. Orte dieser Sensoren sind jedoch nicht auf diese Anordnung beschränkt. Jede Modifikation dieser Anordnung ist zulässig, solange wie das Zielgas bzw. Targetgas des Sauerstoffkonzentrationsensors 132 und des Kohlenmonoxidkonzentrationsensors 136 der gasförmige Brennstoff in dem Strömungsweg zum Verbinden der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 mit den Brennstoffzellen 84 ist.

In dem Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform wird der Sauerstoffkonzentrationsensor 132 mit dem Festelektrolyten verwendet, um die Konzentration des Sauerstoffes in dem gasförmigen Brennstoff zu messen, welcher Kohlenmonoxid mit der durch die CO-selektive Oxidationseinheit 130 verringerten Konzentration enthält, und um die Zuführung der Luft, die in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, zu regulieren. Der Sauerstoffkonzentrationsensor kann ebenfalls verwendet werden, um die Konzentration von Sauerstoff, der in einem anderen Gas

in dem Brennstoffzellensystem enthalten ist, zu messen. Zum Beispiel wird, in einem System, das die Partialoxidationsreformierungsreaktion ausführt, um den Rohbrennstoff zu reformieren, der Sauerstoffkonzentrationsensor verwendet, um die Konzentration des Sauerstoffs, der in dem resultierenden reformierten Gas enthalten ist, zu messen, und um die Zuführung der Luft, die der Partialoxidationsreformierungsreaktion unterworfen wird, zu regulieren. Ein Brennstoffzellensystem 140 von solch einer Struktur wird als eine achte Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung diskutiert. Fig. 23 ist ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur des Brennstoffzellensystems 140 der achten Ausführungsform veranschaulicht. Dieselben Komponenten wie jene des Brennstoffzellensystems 120 der siebten Ausführungsform sind mittels gleicher Bezugszeichen gekennzeichnet und werden hier nicht im besonderen beschrieben.

Das Brennstoffzellensystem 140 weist einen Reformierer 142 auf, anstelle des Reformierers 124. Der Reformierer 142 umfaßt eine Reformierereinheit 144, die mit einem Gebläse 146 verbunden ist, anstelle der Reformierereinheit 126 in dem Brennstoffzellensystem 120. Ein Sauerstoffkonzentrationsensor 148 ist in einem Strömungsweg zum Verbinden der Reformierereinheit 144 mit der Verschiebungseinheit 128 angeordnet. Die Reformierereinheit 144 weist einen Reformierungskatalysator auf, wie zum Beispiel einen Cu-Zn-Katalysator, wie die Reformierereinheit 126, und empfängt eine Zuführung der Luft von dem Gebläse 146. Der Sauerstoffkonzentrationsensor 148 besitzt eine Struktur, die ähnlich zu jener des Sauerstoffkonzentrationsensors 132 ist.

In dem Reformierer 142 von dieser Struktur wird das Rohbrennstoffgas, das von dem Verdampfer 76 eingespeist wird, mit der Luft vermischt, die von dem Gebläse 146 zugeführt wird, und geht durch die Oberfläche des Reformierungskatalysators hindurch. Wenn das Rohbrennstoffgas Luft (Sauerstoff) enthält, läuft die folgende Partialoxidationsreformierungsreaktion, die durch Gleichung (15) ausgedrückt wird, in dem Reformierer 142 ab, zusätzlich zu der Dampfreformierungsreaktion der Gleichungen (12) bis (14), wie oben gegeben:

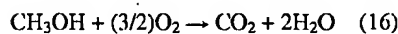


Im Fall, daß das Rohbrennstoffgas, das durch die Oberfläche des Katalysators in der Reformierereinheit 144 hindurchgeht, Sauerstoff enthält, läuft die exotherme Partialoxidationsreformierungsreaktion von Gleichung (15) bevorzugt vor der endothermen Dampfreformierungsreaktion der Gleichungen (12) bis (14) ab. Nachdem der Sauerstoff in dem Rohbrennstoffgas verbraucht worden ist, läuft die Dampfreformierungsreaktion ab. Das durch diese Reformierungsreaktionen erzeugte wasserstoffreiche reformierte Gas wird von bzw. aus der Reformierereinheit 144 ausgestoßen und in den Sauerstoffkonzentrationsensor 148 eingespeist, welcher die Konzentration des Sauerstoffes in dem reformierten Gas mißt. Der Sauerstoffkonzentrationsensor 148 und das Gebläse 146 sind mit der Steuereinheit 90 verbunden. Die Steuereinheit 90 reguliert die Betriebsmenge des Gebläses 146 auf der Grundlage der Daten, die in Beziehung zu der Konzentration des Sauerstoffes in dem reformierten Gas stehen und die von dem Sauerstoffkonzentrationsensor 148 eingegeben bzw. eingelesen werden. In dem Fall, daß Sauerstoff in dem reformierten Gas zurückbleibt, erniedrigt die Steuereinheit 90 die Betriebsmenge des Gebläses 146, um die Menge der Luft, die in die Reformierereinheit 144 eingespeist wird, zu erniedrigen. In dem Brennstoffzellensystem 140 der achten Ausführungsform reguliert die Steuereinheit 90 ebenfalls die Betriebsmenge des Gebläses 134 auf der



Grundlage der Daten, die von dem Sauerstoffkonzentrationsensor 132 und dem Kohlenmonoxidkonzentrationsensor 136 eingegeben bzw. eingelesen werden, entsprechend der Steueroutine, die in dem Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform ausgeführt wird.

In dem Brennstoffzellensystem 140 dieser Struktur reguliert die Steuerprozedur auf geeignete Weise die Zuführung der Luft, die der Partialoxidaionsreformierungsreaktion, die in der Reformierereinheit 144 abläuft, unterworfen wird, um eine Zuführung von Überschußluft zu der Reformierereinheit 144 zu verhindern. Der Hauptnachteil infolge der Überschußluft, die in die Reformierereinheit 144 eingespeist wird, ist eine vollständige Oxidationsreaktion des Rohbrennstoffes in der Reformierereinheit 144. Wie zuvor diskutiert wurde, läuft im allgemeinen die Partialoxidaionsreaktion von Gleichung (15) in der Reformierereinheit 144 ab. Wenn jedoch Überschußluft (Sauerstoff) existiert, läuft statt dessen die folgende vollständige Oxidationsreaktion, die durch Gleichung (16) ausgedrückt wird, ab:



Das Fortschreiten dieser vollständigen Oxidationsreaktion erzeugt keinen Wasserstoff durch die Oxidation des Rohbrennstoffes, Methanol, und erniedrigt den Wasserstoffpartialdruck in dem reformierten Gas. Dies erniedrigt dementsprechend den energetischen Wirkungsgrad des gesamten Brennstoffzellensystems. Die Struktur der achten Ausführungsform mißt die Konzentration des Sauerstoffes in dem reformierten Gas mit dem Sauerstoffkonzentrationsensor 148 und reguliert die Menge der Luft, die in die Reformierereinheit 144 eingespeist wird, auf der Grundlage der Messung. Dies verhindert wirkungsvoll, daß die vollständige Oxidationsreaktion in der Reformierereinheit 144 abläuft und daß der Wasserstoffpartialdruck in dem reformierten Gas erniedrigt wird. Diese Struktur steuert die Betriebsmenge des Gebläses 146, um die Zuführung der Luft zu regulieren, wodurch keine Energie verschwendet wird. Die Zuführung der Luft, die in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, wird ebenfalls geregelt bzw. reguliert auf der Grundlage der beobachteten bzw. gemessenen Konzentrationen an Sauerstoff und Kohlenmonoxid in dem gasförmigen Brennstoff. Diese Struktur ermöglicht es, daß der gasförmige Brennstoff, der im wesentlichen frei von Sauerstoff ist und eine hinreichend niedrige Konzentration an Kohlenmonoxid besitzt, in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird.

In dem Brennstoffzellensystem 140 der achten Ausführungsform besitzt die Reformierereinheit 144 den Cu-Zn-Katalysator als den Reformierungskatalysator, um sowohl die Partialoxidaionsreformierungsreaktion als auch die Dampfpreformierungsreaktion zu beschleunigen. Ein anderer Katalysator, zum Beispiel ein Pd-Zn-Katalysator, kann anstelle des Cu-Zn-Katalysators verwendet werden. Das Brennstoffzellensystem 140 ist anwendbar bzw. geeignet für eine modifizierte Struktur, in welcher nur die Partialoxidaionsreformierungsreaktion in der Reformierereinheit 144 abläuft, um den Rohbrennstoff umzuwandeln. Die Anordnung des Sauerstoffkonzentrationsensors 148 übt die obigen Effekte in jeder Struktur aus, die eine Zuführung von Sauerstoff zu der Reformierereinheit 144 einspeist, wo wenigstens die Partialoxidaionsreaktion abläuft. Insbesondere, wenn die Partialoxidaionsreaktion hauptsächlich in der Reformierereinheit 144 abläuft, liegt die Temperatur des reformierten Gases, das von der Reformierereinheit 144 ausgestoßen wird, nahe bei 500 bis 800°C, das heißt, der Temperatur der Partialoxidaionsreaktion. Diese Temperatur stimmt gut mit der Betriebstemperatur des Sauerstoffkon-

zentrationssensors 148 überein, welcher somit die Konzentration des Sauerstoffs in dem reformierten Gas messen kann ohne irgendeine spezielle Heizeinrichtung.

In der Struktur der achten Ausführungsform steuert die Steuereinheit 90 die Betriebsmengen von sowohl dem Gebläse 134 als auch 146, um die Mengen an der Luft, die in die Reformierereinheit 144 und die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist werden, zu regulieren. Eine andere mögliche Struktur kann separate Steuereinheiten aufweisen, um die Gebläse 134 und 146 zu steuern. Gemäß einer anderen Anwendung kann nur ein Gebläse angeordnet sein, um die Luft sowohl zu der Reformierereinheit 144 als auch der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 zuzuführen. In diesem Fall werden Spulventile in den Strömungswegen zum jeweiligen Verbinden der Reformierereinheit 144 und der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 mit dem Gebläse angeordnet. Die Mengen an der Luft, die in die Reformierereinheit 144 und die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist werden, werden geregelt bzw. reguliert, indem man den Ein/Aus-Zustand der Spulventile steuert.

Unter den Reformierungsreaktionen, die in der Reformierereinheit 144 ablaufen, ist die Partialoxidaionsreaktion, wie zuvor erwähnt, exotherm. Der in der Reformierereinheit 144 enthaltene Cu-Zn-Katalysator verschlechtert sich, wenn er den hohen Temperaturen von nicht niedriger als 300°C ausgesetzt wird. Die Aktivitäten der exothermen Partialoxidaionsreaktion und der endothermen Dampfpreformierungsreaktion hängen von der Umgebungstemperatur ab. Und zwar wird die Reformierungseffizienz bzw. der Reformierungswirkungsgrad entsprechend der Temperatur in der Reformierereinheit 144 variiert. Eine vorteilhafte Struktur umfaßt somit einen Temperaturregulationsmechanismus in der Reformierereinheit 144, zum Beispiel einen Mechanismus zum Zirkulieren von Kühlwasser, um den Wärmeaustausch mit der Reformierereinheit 144 zu realisieren.

Der in der siebten und der achten Ausführungsform diskutierte Sauerstoffkonzentrationsensor kann verwendet werden, um die Konzentration des Sauerstoffs in einer anderen Zielgas Mischung als dem reformierten Gas und dem gasförmigen Brennstoff in dem Brennstoffzellensystem zu messen. Im Fall, daß die Temperatur der Zielgas Mischung niedriger als der Betriebstemperaturbereich des Sauerstoffkonzentrationsensors ist, kann ein Heizer, der an der Oberfläche des Festelektrolyten wie in Fig. 22 gezeigt ausgebildet ist, verwendet werden, um die Messung der Sauerstoffkonzentration zu ermöglichen. Die Struktur des direkten Aufheizens der Oberfläche des Festelektrolyten mit dem Heizer kann durch eine Struktur des Aufheizens des gesamten Sauerstoffkonzentrationsensors auf eine vorbestimmte Betriebstemperatur mit einer Heizvorrichtung oder eine Struktur des Heizens der gasförmigen Zielgas Mischung mit einer Heizvorrichtung, die vor dem Sauerstoffkonzentrationsensor angeordnet ist, ersetzt werden.

Jeder Festelektrolyt, der die hinreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit in dem vorbestimmten Temperaturbereich zeigt, kann für den Sauerstoffkonzentrationsensor, der in den Brennstoffzellensystemen der siebten und der achten Ausführungsformen enthalten ist, verwendet werden. Verfügbare Beispiele umfassen $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$, Festelektrolyte mit verschiedenen molaren Verhältnissen von Pr zu Gd, jene, die Ce aufweisen, das zum Teil an die Stelle von Pr gesetzt wurde, und jene, die ein Erdalkalimetall aufweisen, das zum Teil an die Stelle von Ba gesetzt wurde. Die Betriebstemperatur des Sauerstoffkonzentrationsensors (oder die Temperatur des Zielgases, das in den Sauerstoffkonzentrationsensor eingespeist wird) sollte geregelt bzw. reguliert werden, um es dem ausgewählten Festelektrolyten zu ermöglichen, die hinreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit zu



zeigen.

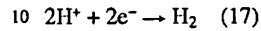
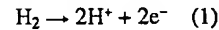
In dem Brennstoffzellensystem der siebten und der achten Ausführungsformen sind die Gebläse zum Einspeisen der Luft in die Reformiereinheit und die CO-selektive Oxidationseinheit mit der Steuereinheit 90 verbunden, welche kontinuierlich die Betriebsmengen der Gebläse steuert, um die Zuführungen der Luft zu regulieren. Eine andere Technik kann übernommen bzw. angewendet werden, um die Zuführungen der Luft zu regulieren. Zum Beispiel können Spulenventile in den Strömungswegen zum jeweiligen Verbinden der Reformiereinheit und der CO-selektiven Oxidationseinheit mit den Gebläsen angeordnet werden und in signifikant kurzen Zyklen bzw. Taktten als Reaktion auf die Steuersignale, die von der Steuereinheit 90 ausgegeben werden, ein- und ausgeschaltet werden. In dieser Struktur steuert die Steuereinheit 90 die Ein-Aus-Zyklen der Spulenventile, um die Zuführung der Luft zu regulieren.

In dem Brennstoffzellensystem der siebten und der achten Ausführungsformen wird Methanol als der Rohbrennstoff verwendet. Jeder Kohlenwasserstoff, der das wasserstoffreiche reformierte Gas durch eine beliebige Reformierungsreaktion in dem Brennstoffzellensystem 120 der siebten Ausführungsform oder durch Reaktionen, die wenigstens die Partialoxidiationsreformierungsreaktion umfassen, in dem Brennstoffzellensystem 140 der achten Ausführungsform erzeugen kann, kann jedoch als der Rohbrennstoff verwendet werden. Verfügbare Beispiele umfassen Methan, Ethan, Propan, Butan, Gasolin, Leichtöl, Ethanol, Azeton und DME (Dimethylether).

Die vierten bis sechsten Ausführungsformen beziehen sich auf die Wasserstoffpumpen, die die Protonenleitfähigkeit der in der ersten Ausführungsform diskutierten Festkeramikelektrolyten ausnutzen. Die siebte und die achte Ausführungsform beziehen sich auf Sauerstoffkonzentrationsensoren, die die Sauerstoffionleitfähigkeit der Festkeramikelektrolyten ausnutzen. Ein Dampfkonzentrationsensor kann ebenfalls konstruiert werden, indem man die Protonenleitfähigkeit dieser Festelektrolyte ausnutzt. Das Folgende beschreibt einen Dampfkonzentrationsensor 156, welcher den in der ersten Ausführungsform diskutierten Festkeramikelektrolyten aufweist, als eine neunte Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung. Fig. 24 ist ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur eines Brennstoffzellensystems 150 mit dem Dampfkonzentrationsensor 156 veranschaulicht. In dem Brennstoffzellensystem 150 wird der Dampfreformierungsprozeß ausgeführt, um den Rohbrennstoff zu reformieren, so daß eine bestimmte Menge an Dampf mit der Zuführung des Rohbrennstoffes zu einem Reformierer 152 eingespeist wird. Der Dampfkonzentrationsensor 156 mit dem Festelektrolyten ist in einem Strömungsweg zum Einspeisen des reformierten Gases, das durch die Dampfreformierungsreaktion erzeugt wird, in die Brennstoffzellen 84 angeordnet. Der Dampfkonzentrationsensor 156 mißt die Menge an Dampf, die in dem reformierten Gas enthalten ist, um so die Zuführung des Dampfes, der in den Reformierer 152 eingespeist wird, zu regulieren bzw. zu regeln.

Das Folgende beschreibt das Prinzip des in dem Brennstoffzellensystem 150 der neunten Ausführungsform enthaltenen Dampfkonzentrationsensors 156. Der Dampfkonzentrationsensor 156 ist als eine Dampfkonzentrationszelle, die den Festelektrolyten enthält, konstruiert bzw. aufgebaut. Fig. 25 zeigt das Prinzip einer Dampfkonzentrationszelle, die den Festelektrolyten enthält. Der Festelektrolyt besitzt Protonenleitfähigkeit, wie früher diskutiert. Die Zuführung von Gasen mit verschiedenen Konzentrationen an Dampf zu den entsprechenden Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten, wie in Fig. 25 gezeigt, bewirkt folglich, daß eine elek-

tromotorische Kraft in dem Schaltkreis, der den Festelektrolyten enthält, entsprechend der Differenz in der Dampfkonzentration zwischen den entsprechenden Seiten des Festelektrolyten erzeugt wird. Die folgenden Reaktionen laufen an den entsprechenden Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten ab:



Gleichung (1) zeigt die Reaktion, die an der einen Elektrode abläuft, wo das zugeführte Gas die höhere Dampfkonzentration besitzt, und Gleichung (17) zeigt die Reaktion, die an der anderen Elektrode abläuft, wo das zugeführte Gas die niedrigere Dampfkonzentration besitzt. Die Zuführung von Gasen mit verschiedenen Konzentrationen an Dampf zu den entsprechenden Seiten des Festelektrolyten bewirkt, daß eine elektromotorische Kraft entsprechend des Unterschieds in der Dampfkonzentration zwischen den zugeführten Gasen erzeugt wird. Die elektromotorische Kraft wird gemessen unter der Bedingung, daß die Konzentration des Dampfes, der in einem Gas enthalten ist, das zu dem Festelektrolyten zugeführt wird, fixiert bzw. konstant ist. Dies bestimmt die Konzentration des Dampfes, der in dem anderen Gas enthalten ist, das zu dem Festelektrolyten zugeführt wird. Der Dampfkonzentrationsensor 156, der in dem Brennstoffzellensystem 150 der neunten Ausführungsform enthalten ist, empfängt eine Zuführung der Luft mit einer festen Konzentration an Dampf zu einer Seite des Festelektrolyten und eine Zuführung von gasförmigem Brennstoff (später diskutiert) zu der anderen Seite und mißt die elektromotorische Kraft, um die Konzentration des Dampfes, der in dem gasförmigen Brennstoff enthalten ist, zu bestimmen bzw. zu ermitteln.

Das in Fig. 24 gezeigte Brennstoffzellensystem 150 der neunten Ausführungsform besitzt eine Struktur, die ähnlich zu jener des in Fig. 19 gezeigten Brennstoffzellensystems 120 der siebten Ausführungsform ist. Dieselben Komponenten wie jene des Brennstoffzellensystems 120 sind mittels gleicher Bezugszeichen gekennzeichnet und werden hier nicht speziell beschrieben. Der Reformierer 152, der in dem Brennstoffzellensystem 150 anstelle des Reformierers 124 der siebten Ausführungsform enthalten ist, besitzt eine Reformiereinheit 154, in welcher die oben angegebene Dampfreformierungsreaktion der Gleichungen (12) bis (14) abläuft bzw. fortschreitet. In dem Brennstoffzellensystem 150 mit dem Reformierer 152 ist der Dampfkonzentrationsensor 156 in dem Strömungsweg zum Verbinden der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 mit den Brennstoffzellen 84 angeordnet, wie oben erwähnt.

In dem Brennstoffzellensystem 150 der Ausführungsform reguliert die Steuereinheit 90 die Zuführung von Dampf, der in die Reformiereinheit 154 eingespeist wird, entsprechend der in dem Flußdiagramm von Fig. 26 gezeigten Dampfzuführungssteuerroutine. Diese Routine wird wiederholt in vorbestimmten Zeitintervallen ausgeführt, nachdem eine Zuführung des gasförmigen Brennstoffes zu den Brennstoffzellen 84 beim Start des Brennstoffzellensystems 150 begonnen hat.

Wenn das Programm in die Routine von Fig. 26 eintritt, liest die CPU 94 der Steuereinheit 90 zuerst eine Dampfkonzentration DH_2O in dem gasförmigen Brennstoff, die von dem Dampfkonzentrationsensor 156 gemessen wird, im Schritt S300 aus. Eine konkrete Prozedur des Schrittes S300 mißt die elektromotorische Kraft, die an dem in dem Dampfkonzentrationsensor 156 enthaltenen Festelektrolyten erzeugt wird, und liest die der beobachteten bzw. gemes-



senen elektromotorischen Kraft entsprechende Dampfkonzentration aus einer Karte bzw. Tabelle aus, welche die Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft und der Dampfkonzentration repräsentiert und im voraus in dem ROM 96 gespeichert wird.

Die Eingangsdampfkonzentration DH_2O wird mit einem vorbestimmten Referenzwert "z" im Schritt S310 verglichen. Der Referenzwert "z" wird als das zulässige Maximum der Dampfkonzentration in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, eingestellt bzw. festgesetzt und in der Steuereinheit 90 gespeichert. Im Fall, daß die Dampfkonzentration DH_2O größer als der vorbestimmte Referenzwert "z" im Schritt S310 ist, ermittelt bzw. bestimmt die CPU 94, daß eine Überschußmenge an Dampf in die Reformierereinheit 154 eingespeist wird und gibt ein Steuersignal zu der Pumpe 75 aus, um die Betriebsmenge der Pumpe 75 um $\Delta S3$ im Schritt S320 zu erniedrigen. Das Programm verläßt dann diese Routine. $\Delta S3$ repräsentiert eine minimale Einheit der Betriebsmenge der Pumpe 75 in der abnehmenden Richtung.

Im Fall, daß die Dampfkonzentration DH_2O nicht größer als der Referenzwert "z" im Schritt S310 ist, wird andererseits die Dampfkonzentration DH_2O des weiteren mit einem anderen Referenzwert "w" im Schritt S330 verglichen. Der Referenzwert "w" wird als das vorteilhafte Minimum der Dampfkonzentration in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, eingestellt bzw. festgesetzt und in der Steuereinheit 90 gespeichert. Im Fall, daß die Dampfkonzentration DH_2O geringer als der vorbestimmte Referenzwert "w" im Schritt S330 ist, ermittelt bzw. bestimmt die CPU 94, daß eine ungenügende Menge an Dampf in die Reformierereinheit 154 eingespeist wird, und gibt ein Steuersignal zu der Pumpe 75 aus, um die Betriebsmenge der Pumpe 75 um $\Delta S4$ im Schritt 340 zu erhöhen. Das Programm verläßt dann diese Routine. $\Delta S4$ repräsentiert eine minimale Einheit der Betriebsmenge der Pumpe 75 in der zunehmenden Richtung. Im Fall, daß die Dampfkonzentration in DH_2O nicht geringer als der vorbestimmte Referenzwert "w" im Schritt S330 ist, ermittelt bzw. bestimmt die CPU 94, daß die Zuführung an Dampf, der in die Reformierereinheit 154 eingespeist wird, weder übermäßig noch ungenügend ist, und verläßt diese Routine.

Der in dem Brennstoffzellensystem 150 enthaltene Dampfkonzentrationssensor 156 nutzt die Protonenleitfähigkeit des Festelektrolyten aus, um die Dampfkonzentration zu bestimmen. Der Dampfkonzentrationssensor 156 kann die Konzentration des Dampfes messen, der in dem Gas mit höherer Temperatur enthalten ist, verglichen mit den konventionellen Feuchtigkeitssensoren, und ist somit vorteilhafterweise geeignet, um die Konzentration des Dampfes in dem gasförmigen Brennstoff zu bestimmen. Während die Betriebstemperatur der CO-selektiven Oxidationseinheit 130, mit der der Dampfkonzentrationssensor 156 verbunden ist, bei ungefähr 80 bis 100°C liegt, liegt der Betriebstemperaturbereich des Dampfkonzentrationssensors 156 bei 400 bis 700°C, in dem der darin enthaltene Festelektrolyt die vorteilhafte Protonenleitfähigkeit zeigt, um so die Konzentration des Dampfes in dem Gas höherer Temperatur zu messen. Der Dampfkonzentrationssensor 156 weist den Festelektrolyten mit exzellenter Stärke auf, welcher die Messung der Dampfkonzentration in einem Hochdruckgas ermöglicht. Der in dem Brennstoffzellensystem enthaltene Dampfkonzentrationssensor kann somit die Dampfkonzentration in dem gasförmigen Brennstoff sogar dann präzise bestimmen bzw. ermitteln, wenn eine beträchtliche Zunahme in der Belastung, die mit den Brennstoffzellen verbunden ist, den Druck des gasförmigen Brennstoffes erhöht, der in die Brennstoffzellen eingespeist wird.

In dem Brennstoffzellensystem 150 mit dem Dampfkonzentrationssensor 156 wird die Zuführung an Dampf, der in die Reformierereinheit 154 eingespeist wird, reguliert bzw. geregelt, um die Konzentration des Dampfes in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, so zu steuern bzw. zu regeln, daß sie innerhalb eines vorbestimmten Bereiches liegt. Dies verhindert wirkungsvoll, daß eine Überschußmenge an Dampf in die Reformierereinheit 154 eingespeist wird. Eine Zuführung von Dampf, der in die Reformierereinheit 154 eingespeist wird, wird erhalten, indem man Wasser von dem Wassertank 74 zu dem Verdampfer 76 über die Pumpe 75 zuführt und das Wasser in dem Verdampfer 76 mit der thermischen Energie, die von dem Brenner 88 zugeführt wird, verdampft und erhitzt. Eine nicht-übermäßige Zuführung von Dampf zu der Reformierereinheit 154 verhindert dementsprechend, daß die Energie in der Pumpe 75 und dem Verdampfer 76 verschwenderisch verbraucht wird.

Wie oben diskutiert wurde, wird die Konzentration des Dampfes in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, geregelt bzw. gesteuert, um innerhalb eines vorbestimmten Bereiches zu liegen, das heißt, um nicht größer als ein vorbestimmtes Niveau bzw. ein vorbestimmter Wert zu sein. Dies verhindert wirkungsvoll, daß Kondensat unerwünschterweise in den Brennstoffzellen 84 erzeugt wird. Der Überschußdampf, der in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, vorkommt, kann eine Abnahme in der Temperatur des gasförmigen Brennstoffabgases und eine Erzeugung von Kondensat in dem Ausstoßströmungsweg des gasförmigen Brennstoffabgases nach den elektrochemischen Reaktionen in den Brennstoffzellen 84 bewirken. Das Kondensat in dem Gasströmungsweg verhindert die ruhige Gasströmung und verursacht verschiedene Probleme. Das Brennstoffzellensystem 150 der neunten Ausführungsform kontrolliert bzw. steuert die Konzentration des Dampfes in dem gasförmigen Brennstoff, so daß sie innerhalb des vorbestimmten Bereiches liegt, und verhindert dadurch wirkungsvoll die Erzeugung von Kondensat in dem Strömungsweg des gasförmigen Brennstoffabgases.

In dem Brennstoffzellensystem 150 der Ausführungsform ermöglicht die Steuerung der Dampfkonzentration in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, derart, daß sie innerhalb des vorbestimmten Bereiches liegt, daß die Dampfreformierungsreaktion in der Reformierereinheit 154 hinreichend abläuft bzw. fortschreitet. Das Gleichgewicht der Verschiebungsreaktion von Gleichung (13), die sowohl in der Reformierereinheit 154 als auch der Verschiebungseinheit 128 abläuft, hängt von den Konzentrationen der jeweiligen Substanzen, die an der Reaktion beteiligt sind, ebenso wie von der Reaktionstemperatur ab. Eine Erhöhung der Dampfkonzentration beschleunigt die Verschiebungsreaktion. Die Zuführung des Dampfes, der in die Reformierereinheit 154 eingespeist wird, wird reguliert, um es zu ermöglichen, daß die Menge an Dampf in dem gasförmigen Brennstoff bei dem Auslaß der CO-selektiven Oxidationseinheit 130 nicht geringer als ein vorbestimmtes Niveau ist. Dies gewährleistet die hinreichende Aktivität der Verschiebungsreaktion, die in der Reformierereinheit 154 und der Verschiebungseinheit 128 abläuft.

Wie oben diskutiert wurde, wird die Konzentration des Dampfes in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, so kontrolliert bzw. gesteuert, daß sie innerhalb eines vorbestimmten Bereiches liegt, das heißt, daß sie nicht niedriger als ein vorbestimmtes Niveau ist. Im Fall, daß die Brennstoffzellen 84 Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen sind, verhindert dies wirkungsvoll, daß die Anodenseite mit dem Fortschreiten der elektroche-



mischen Reaktionen in den Brennstoffzellen **84** exzessiv ausgetrocknet wird. Wenn die elektrochemischen Reaktionen der Gleichungen (1) bis (3) in den Brennstoffzellen **84** ablaufen, wird durch die Reaktion, die an der Anode abläuft, Wasser verbraucht und die Protonen, die mit einer Vielzahl von Wassermolekülen hydratisiert sind, werden von der Anode zu der Kathode durch den Elektrolytfilm hindurch bewegt. Dies verursacht den Mangel an Wasser an der Seite der Anode. Wenn der Polymerelektrolytfilm in den Brennstoffzellen **84** eine Dicke von nicht weniger als einem vorbestimmten Wert besitzt und die Diffusion der Wassermoleküle in dem Elektrolytfilm nicht hinreichend ist, kann die Seite der Anode mit dem Fortschreiten der elektrochemischen Reaktionen ausgetrocknet werden. Die Steuerung der Dampfkonzentration in dem gasförmigen Brennstoff, so daß sie nicht geringer als das vorbestimmte Niveau ist, verhindert effektiv, daß die Seite der Anode des Polymerelektrolytfilms zu ausgetrocknet bzw. zu trocken ist. Das zulässige Maximum und Minimum der Dampfkonzentration in dem gasförmigen Brennstoff werden im voraus gemäß der Wasserausstoßleistung der Brennstoffzellen **84**, der Leistung der Verschiebungseinheit **128** und dem Wasserdiffusionsvermögen des Elektrolytfilms in den Brennstoffzellen **84** eingestellt bzw. festgesetzt.

In dem Brennstoffzellensystem **150** der neunten Ausführungsform ist der Dampfkonzentrationsensor **156** in dem Strömungsweg zum Verbinden der CO-selektiven Oxidationseinheit **130** mit den Brennstoffzellen **84** angeordnet und mißt die Dampfkonzentration in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen **84** eingespeist wird, um so die Zuführung von Dampf, der in die Reformierereinheit **154** eingespeist wird, zu regulieren. Gemäß einer anderen vorteilhaften Struktur kann der Dampfkonzentrationsensor in dem Strömungsweg zum Verbinden der Reformierereinheit **154** mit der Verschiebungseinheit **128** angeordnet sein. Ein Brennstoffzellensystem **160** von solch einer Struktur ist unten als eine zehnte Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung diskutiert.

Fig. 27 ist ein Blockdiagramm, das schematisch die Struktur des Brennstoffzellensystems **160** der zehnten Ausführungsform veranschaulicht. Das Brennstoffzellensystem **160** der zehnten Ausführungsform besitzt eine Struktur, die ähnlich zu jener des Brennstoffzellensystems **150** der neunten Ausführungsform ist. Dieselben Komponenten wie jene des Brennstoffzellensystems **150** sind mittels gleicher Bezugszeichen gekennzeichnet und werden hier nicht im besonderen beschrieben. Das Brennstoffzellensystem **160** weist einen Reformierer **162** anstelle des Reformierers **152** auf. Der Reformierer **162** weist einen Dampfkonzentrationsensor **164** auf, der in dem Strömungsweg zum Verbinden der Reformierereinheit **154** mit der Verschiebungseinheit **128** angeordnet ist. Der Dampfkonzentrationsensor **164** besitzt dieselbe Struktur wie der Dampfkonzentrationsensor **156** der neunten Ausführungsform.

Der Dampfkonzentrationsensor **164** mißt die Dampfkonzentration in dem reformierten Gas, das von der Reformierereinheit **154** ausgestoßen wird, um so die Zuführung des Dampfes, der in die Reformierereinheit **154** eingespeist wird, zu regulieren. Die Steuerroutine der zehnten Ausführungsform folgt der Dampfzuführungssteuerroutine in Bezug auf den Dampfkonzentrationsensor **156** der neunten Ausführungsform, in dem Flußdiagramm von Fig. 26 gezeigt.

Das Brennstoffzellensystem **160** der zehnten Ausführungsform übt die folgenden Effekte aus, zusätzlich zu den Effekten, die in dem Brennstoffzellensystem **150** der neunten Ausführungsform diskutiert wurden. Da das Zielgas für die Messung der Dampfkonzentration das reformierte Gas

hoher Temperatur ist, kann diese Struktur die erforderliche Energie zur Aufheizung des Dampfkonzentrationsensors oder des Zielgases bis zu dem Temperaturbereich, in dem der Festelektrolyt die vorteilhafte Protonenleitfähigkeit zeigt, einsparen. In dem in Fig. 27 gezeigten Brennstoffzellensystem **160** wird Methanol als der Rohbrennstoff verwendet. Im Fall, daß Methan als der Rohbrennstoff verwendet wird, wird die Reformierereinheit **154** jedoch in dem Temperaturbereich von 600 bis 650°C betrieben, welcher gut mit der Betriebstemperatur des Dampfkonzentrationsensors **164** übereinstimmt. In diesem Fall ist keine zusätzliche Heizeinrichtung in dem Dampfkonzentrationsensor **164** erforderlich, sondern das reformierte Gas, das von der Reformierereinheit **154** ausgestoßen wird, kann zur Messung der Dampfkonzentration direkt in den Dampfkonzentrationsensor **164** eingespeist werden.

In dem Brennstoffzellensystem **160** der zehnten Ausführungsform ist der Dampfkonzentrationsensor **164** in dem Strömungsweg zum Verbinden der Reformierereinheit **154** mit der Verschiebungseinheit **128** angeordnet, um die Dampfkonzentration in dem reformierten Gas zu steuern bzw. zu regeln. Dies ermöglicht es, daß die Verschiebungsreaktion unter den vorteilhaften Bedingungen in der Verschiebungseinheit **128** abläuft bzw. fortschreitet. Das Gleichgewicht der Verschiebungsreaktion von Gleichung (13), die in der Verschiebungseinheit **128** abläuft, hängt von der Menge des Dampfes in dem reformierten Gas (genauer gesagt, vom Verhältnis des Dampfes zu Kohlenmonoxid in dem reformierten Gas) ebenso wie von der Reaktionstemperatur ab, wie zuvor diskutiert wurde. Die Struktur dieser Ausführungsform, welche direkt die Dampfkonzentration in dem reformierten Gas, das in die Verschiebungseinheit **128** eingespeist wird, mißt und die Menge an Dampf steuert bzw. kontrolliert, erhöht den Effekt des Verringerns der Konzentration des Kohlenmonoxids in dem reformierten Gas durch die Verschiebungsreaktion, die in der Verschiebungseinheit **128** abläuft.

Eine vorteilhafte Modifikation besteht in der Hinzufügung eines Kohlenmonoxidkonzentrationsensors zu der Struktur von Fig. 27, welche den Dampfkonzentrationsensor **164** aufweist, welcher die Menge des Dampfes in dem reformierten Gas, das in die Verschiebungseinheit **128** eingespeist wird, kontrolliert bzw. steuert und die Verschiebungsreaktion, die in der Verschiebungseinheit **128** abläuft, beschleunigt. Ein Kohlenmonoxidkonzentrationsensor, welcher identisch zu dem in dem Brennstoffzellensystem **140** der achten Ausführungsform enthaltenen Kohlenmonoxidkonzentrationsensor **136** ist, kann in dem Strömungsweg zum Verbinden der Reformierereinheit **154** mit der Verschiebungseinheit **128** angeordnet werden, um die Konzentration des Kohlenmonoxids, das in dem reformierten Gas enthalten ist, zu messen. Diese Struktur ermöglicht die Regulation der Zuführung des Dampfes, der in die Reformierereinheit **154** eingespeist wird, auf der Grundlage sowohl der Dampfkonzentration als auch der Kohlenmonoxidkonzentration in dem reformierten Gas. Dies ergibt eine präzisere Steuerung für die Beschleunigung der in der Verschiebungseinheit **128** ablaufenden Verschiebungsreaktion.

In dem Brennstoffzellensystem **150** der neunten Ausführungsform ist der Dampfkonzentrationsensor **156** in dem Strömungsweg zum Verbinden der CO-selektiven Oxidationseinheit **130** mit den Brennstoffzellen **84** angeordnet. In dem Brennstoffzellensystem **160** der zehnten Ausführungsform ist der Dampfkonzentrationsensor **164** in dem Strömungsweg zum Verbinden der Reformierereinheit **154** mit der Verschiebungseinheit **128** angeordnet. Gemäß einer anderen Anwendung können Dampfkonzentrationsensoren in beiden Strömungswegen angeordnet werden. Diese Struktur



mißt sowohl die Dampfkonzentration in dem reformierten Gas, das in die Verschiebungseinheit 128 eingespeist wird, als auch die Dampfkonzentration in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, und steuert sowohl die Menge des Gases in dem reformierten Gas, das in die Verschiebungseinheit 128 eingespeist wird, als auch die Menge des Dampfes in dem gasförmigen Brennstoff, der in die Brennstoffzellen 84 eingespeist wird, so daß sie innerhalb vorteilhafter Bereiche liegen.

Wie der in Fig. 22 gezeigte Sauerstoffkonzentrationssensor 132A können der Dampfkonzentrationssensor 156 der neunten Ausführungsform und der Dampfkonzentrationssensor 164 der zehnten Ausführungsform Elektroden, einen Heizer und ein Thermopaar, das mittels des Filmbildungsprozesses direkt an dem Festelektrolyten ausgebildet wurde, aufweisen. Diese Anwendung ermöglicht es, daß ein Zielgas, welches eine niedrigere Temperatur als den spezifischen Temperaturbereich aufweist, in dem der Festelektrolyt die vorteilhafte Protonenleitfähigkeit zeigt, direkt in den Dampfkonzentrationssensor ohne einen vorhergehenden Heizprozeß eingespeist wird. Diese Struktur spart die Energie, die zum Aufheizen erforderlich ist, im Vergleich zu der Struktur des Aufheizens des ganzen Dampfkonzentrationssensors. Die Ausbildung der Elektroden und der anderen Komponenten gleichzeitig mittels des Filmbildungsprozesses vereinfacht den Herstellungsprozeß.

In den Brennstoffzellensystemen 150 und 160 der neunten und der zehnten Ausführungsformen kann der Festelektrolyt, der in dem Dampfkonzentrationssensor enthalten ist, irgendein Festelektrolyt sein, der in dem vorbestimmten Temperaturbereich die hinreichende Protonenleitfähigkeit zeigt. Verfügbare Beispiele umfassen $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$, Festelektrolyte mit verschiedenen molaren bzw. molekularen Verhältnissen von Pr zu Gd, jene, die Ce aufweisen, das zum Teil oder gänzlich an die Stelle von Pr gesetzt wurde, und jene, die ein Erdalkalimetall aufweisen, das zum Teil an die Stelle von Ba gesetzt wurde. Die Betriebstemperatur des Dampfkonzentrationssensors (oder die Temperatur des Zielgases, das in den Dampfkonzentrationssensor eingespeist wird) sollte reguliert werden, um es dem ausgewählten Festelektrolyten zu ermöglichen, die hinreichende Protonenleitfähigkeit zu zeigen.

In den Brennstoffzellensystemen 150 und 160 der neunten und der zehnten Ausführungsformen läuft nur die Dampfreformierungsreaktion in der Reformiereinheit 154 ab. Gemäß einer anderen Anwendung kann die Partialoxida-tionsreformierungsreaktion ebenfalls in der Reformiereinheit 154 ablaufen. Methan oder andere Kohlenwasserstoffe können anstelle von Methanol als der Rohbrennstoff verwendet werden. Die Temperatur des reformierten Gases, das von dem Reformierer ausgestoßen wird, hängt von dem Typ bzw. der Art des Rohbrennstoffes und dem angewendeten Reformierungsprozeß ab. Eine vorteilhafte Anwendung weist eine Vorrichtung zum Aufheizen des Dampfkonzentrationssensors oder des Zielgases oder eine Vorrichtung zum Abkühlen des Zielgases entsprechend der Art des Rohbrennstoffes und des Reformierungsprozesses auf, um so die Betriebstemperatur des Dampfkonzentrationssensors zu regulieren.

In dem oben diskutierten Dampfkonzentrationssensor, im Fall, daß die Dampfkonzentration in einem Referenzgas (zum Beispiel der Luft), das in die andere Seite bzw. Fläche des Festelektrolyten eingespeist wird, welche verschieden von der Seite bzw. Fläche ist, die dem Zielgas ausgesetzt ist, nicht fixiert bzw. konstant ist, kann ein Hygrometer vor dem Dampfkonzentrationssensor angeordnet werden, um die Feuchtigkeit in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu messen. Sogar wenn die Dampfkonzentration in dem Re-

ferenzgas variiert wird, ermöglicht es diese Struktur, daß die in dem Zielgas, das auf eine vorbestimmte Temperatur aufgeheizt ist, beobachtete bzw. gemessene Dampfkonzentration als Reaktion auf die Variation korrigiert wird.

Obwohl nur die Dampfkonzentrationssensoren 156 und 164 in dem Zuführungsströmungsweg des gasförmigen Brennstoffes in den Fig. 24 und 27 gezeigt sind, um die Zuführung des Dampfes, der in die Reformiereinheit 154 über den Verdampfer 76 eingespeist wird, zu kontrollieren bzw. zu steuern, enthalten die Brennstoffzellensysteme 150 und 160 in der Tat Sauerstoffkonzentrationssensoren, Kohlenmonoxidkonzentrationssensoren und Gebläse (nicht gezeigt) wie das in den Fig. 19 und 23 gezeigte Brennstoffzellensystem 120 und 140. Unabhängig von der Steuerung der Zuführung des Dampfes, der in die Reformiereinheit 154 eingespeist wird, wird eine Steueroperation ausgeführt, um die Zuführung der Luft, die in die CO-selektive Oxidationseinheit 130 eingespeist wird, zu regulieren (und die Zuführung der Luft, die in die Reformiereinheit 154 eingespeist wird, wenn die Partialoxida-tionsreformierungsreaktion zusätzlich zu der Dampfreformierungsreaktion abläuft).

In den Sauerstoffkonzentrationssensoren der siebten und der achten Ausführungsformen und den Dampfkonzentrationssensoren der neunten und der zehnten Ausführungsformen ist es vorteilhaft, daß eine Gasdiffusionsschicht an der Oberfläche des Festelektrolyten und der Elektrode, die in direktem Kontakt mit dem Zielgas ist, ausgebildet ist. Die Gasdiffusionsschicht kann ausgebildet werden, indem man die Oberfläche des Festelektrolyten und der Elektrode mit Silikamasse (Siliziumdioxid), Titanerde (Titandioxid), Glasperlen oder Kohlenstoffpulver, das einen Teilchendurchmesser besitzt, der in hinreichendem Maß das Gas an der Oberfläche der Elektrode diffundieren lassen kann, bedeckt.

Die Gasdiffusionsschicht ermöglicht es dem Zielgas, die Oberfläche der Elektrode auf homogene Weise zu erreichen, wodurch eine präzise Messung der Konzentration ermöglicht wird. Ein weiterer Vorteil der Gasdiffusionsschicht besteht darin, zu verhindern, daß der Dampf in dem Zielgas direkt an der Oberfläche der Elektrode kondensiert. Die Sauerstoffkonzentrationssensoren und die Dampfkonzentrationssensoren werden im Dienst bzw. Betrieb bis zu oder über 400°C aufgeheizt und bei einem Anhalten oder Stop auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der Abkühlperiode bewirkt der erniedrigte Sättigungsdampfdruck, daß der Dampf in dem Zielgas kondensiert. Das an der Oberfläche der Elektrode gebildete Kondensat kann die Elektrode korrodieren. Die Gasdiffusionsschicht verhindert wirkungsvoll die durch das Kondensat verursachte Korrosion der Elektrode.

In solchen Sauerstoffkonzentrationssensoren und Dampfkonzentrationssensoren ist es vorteilhaft, daß das weitere eine Sammelschicht zwischen der Elektrode und der Gasdiffusionsschicht ausgebildet ist. Die Sammelschicht kann aus einem porösen Metall oder einem Metall mit Sieböffnungen oder einer Metallfolie mit niedrigem elektrischen Widerstand bestehen. Platin ist ein vorteilhaftes Beispiel, obwohl unedle Metalle, wie zum Beispiel Nickel oder Kupfer, ebenfalls geeignet sind. Die Sammelschicht erniedrigt den inneren Widerstand des Sensors und erhöht die Empfindlichkeit des Sensors.

In den Sauerstoffkonzentrationssensoren und den Dampfkonzentrationssensoren mit dem Festelektrolyten kann, wenn es eine Differenz in der Wasserkonzentration oder Sauerstoffkonzentration zwischen dem Zielgas und dem Referenzgas (der Luft) gibt, durch den Konzentrationsunterschied eine elektromotorische Kraft an dem Festelektrolyten erzeugt werden. Insbesondere, wenn der Sensor auf das



Brennstoffzellensystem wie die obigen Ausführungen angewendet wird, gibt es eine beträchtliche Differenz in der Wasserstoffkonzentration zwischen der Luft (Referenzgas) und dem wasserstoffreichen reformierten Gas (Zielgas). In diesem Fall wird die elektromotorische Kraft, die an dem Festelektrolyten durch den Unterschied in der Wasserstoffkonzentration zwischen dem reformierten Gas und der Luft erzeugt wird, im voraus als der Untergrundwert gemessen, und die beobachtete elektromotorische Kraft wird mit dem Untergrundwert korrigiert, um die richtige bzw. präzise Konzentration zu bestimmen.

Die Sauerstoffkonzentrationssensoren und die Dampfkonzentrationssensoren können in einer gekrümmten Gestalt anstatt in einer ebenen Gestalt ausgebildet sein. Fig. 28 veranschaulicht schematisch einen Sauerstoffkonzentrationssensor 170, der in einer gekrümmten Gestalt ausgebildet ist. Der Sauerstoffkonzentrationssensor 170 ist halbkugelförmig an der Wandoberfläche einer Rohrleitung 172 ausgebildet, welche den Strömungsweg des Zielgases darstellt, und ragt nach innen in die Rohrleitung 172 hinein. Wie der Sauerstoffkonzentrationssensor 132A besitzt der Sauerstoffkonzentrationssensor 170 Elektroden, die direkt auf jeder der Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten ausgebildet sind und mit einem Spannungsmeßgerät verbunden sind. Der Festelektrolyt und die auf seinen Seiten bzw. Flächen ausgebildeten Elektroden besitzen, obwohl sie in der gekrümmten Gestalt ausgebildet sind, ähnliche Strukturen wie jene in dem Sauerstoffkonzentrationssensor 132A. Ein Heizer und ein Thermopaar kann des weiteren an der Oberfläche des Festelektrolyten ausgebildet sein. Die Oberfläche des Festelektrolyten, die mit der inneren Wandoberfläche der Rohrleitung 172 korrespondiert, ist dem Zielgas, das durch die Rohrleitung 172 hindurchgeht, ausgesetzt, wohingegen die andere Seite bzw. Fläche des Festelektrolyten der Luft oder dem Referenzgas ausgesetzt ist. Wie die oben diskutierten Sauerstoffkonzentrationssensoren mißt der Sauerstoffkonzentrationssensor 170 eine an den Festelektrolyten erzeugte elektromotorische Kraft, um die Sauerstoffkonzentration in dem Zielgas zu bestimmen bzw. zu ermitteln.

Der in der gekrümmten Gestalt ausgebildete Sauerstoffkonzentrationssensor 170 kommt mit dem Zielgas leicht in Kontakt und wird somit nicht leicht durch den Verteilungszustand des Zielgases in der Rohrleitung beeinflusst. Der in der ebenen Gestalt an der Wandoberfläche der Rohrleitung ausgebildete Sensor kann nur die Sauerstoffkonzentration in dem Zielgas, das in der Nachbarschaft der Wandoberfläche vorkommt bzw. existiert, bestimmen bzw. ermitteln. Der in der gekrümmten Gestalt ausgebildete Sensor wird andererseits dem Zielgas ausgesetzt, das in einem größeren Bereich der Rohrleitung vorkommt bzw. existiert, und wird somit nicht leicht durch den Verteilungszustand des Zielgases beeinflusst. Wie der Sauerstoffkonzentrationssensor kann der Dampfkonzentrationssensor ebenfalls in einer gekrümmten Gestalt ausgebildet sein.

Die oben diskutierten Sauerstoffkonzentrationssensoren nutzen die Sauerstoffionenleitfähigkeit des Festelektrolyten aus und messen eine elektromotorische Kraft, die in dem Konzentrationszellenzustand erzeugt wird, um die Konzentration des Sauerstoffs zu bestimmen. Gleichmaßen nutzen die Dampfkonzentrationssensoren die Protonenleitfähigkeit des Festelektrolyten aus und messen eine elektromotorische Kraft, die in dem Konzentrationszellenzustand erzeugt wird, um die Konzentration des Dampfes zu bestimmen. Verschiedene Prinzipien können jedoch angewendet werden, um die Sauerstoffkonzentrationssensoren und die Dampfkonzentrationssensoren zu konstruieren. Sensoren vom Grenzstromtyp sind ein Beispiel, welche eine in dem Zuführungsweg des Zielgases angeordnete Zielgasdiffusi-

onsbeschränkungseinheit zum Beschränken der Zuführung des Zielgases, das in den Sensor eingespeist wird, aufweisen. Dieser Sensor legt eine vorbestimmte Spannung zwischen den Elektroden, die auf jeder der Seiten bzw. Flächen des Festelektrolyten ausgebildet sind, an und mißt den Grenzstrom, der durch den Schaltkreis entsprechend der Sauerstoffkonzentration (oder Dampfkonzentration) hindurchfließt, um so die Sauerstoffkonzentration (oder die Dampfkonzentration) in dem Zielgas zu ermitteln.

Ein Festelektrolyt der vorliegenden Erfindung besitzt eine Perowskitstruktur, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff enthält, worin Barium (Ba) auf dem Erdalkalimetallplatz vorkommt und Praseodym (Pr) und wenigstens ein anderes Seltenerdmetall auf dem Seltenerdmetallplatz vorkommt. Dieser Festelektrolyt besitzt exzellente Protonenleitfähigkeit und Sauerstoffionenleitfähigkeit und zeigt hohe elektrische Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich von 400 bis 700°C. Dieser Festelektrolyt wird verwendet, um Brennstoffzellen, eine Wasserpumpe, einen Sauerstoffkonzentrationssensor und einen Dampfkonzentrationssensor zu konstruieren, welche vorteilhafterweise in dem obigen Temperaturbereich betrieben werden.

Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die obigen Ausführungsformen oder deren modifizierte Beispiele beschränkt, sondern es kann viele andere Modifikationen, Variationen und Änderungen und Abänderungen geben, ohne von der Grundidee der Haupteigenschaften oder dem Anwendungsbereich der vorliegenden Erfindung abzuweichen.

Es sollte klar sein, daß die obigen Ausführungsformen nur der Veranschaulichung dienen und in keiner Weise einschränkend gedacht sind. Der Anwendungsbereich bzw. Gültigkeitsbereich der vorliegenden Erfindung wird nur durch die beigefügten Ansprüche eingeschränkt.

Patentansprüche

1. Festelektrolyt mit einer Perowskitstruktur, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, worin der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.
2. Festelektrolyt nach Anspruch 1, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.
3. Festelektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die elektrische Leitfähigkeit einer Elektrolytschicht, die aus dem Festelektrolyten besteht, nicht geringer als 1×10^{-2} S/cm in einem Temperaturbereich von 400 bis 700°C ist, wenn eine Seite der Elektrolytschicht Wasserstoff und die andere Seite der Elektrolytschicht Luft ausgesetzt ist.
4. Festelektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die elektrische Leitfähigkeit des Festelektrolyten in einer Atmosphäre aus Luft nicht geringer als 1×10^{-2} S/cm in einem Temperaturbereich von 400 bis 700°C ist.
5. Festelektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die elektrische Leitfähigkeit des Festelektrolyten in einer Atmosphäre aus angefeuchtem Wasserstoff nicht geringer als 1×10^{-2} S/cm in einem Temperaturbereich von 400 bis 700°C ist.
6. Festelektrolyt nach Anspruch 1, worin das andere Seltenerdmetall Cer (Ce) und ein anderes spezifisches Seltenerdmetall ist.
7. Festelektrolyt nach Anspruch 6, worin das andere spezifische Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.



8. Festelektrolyt gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, worin die elektrische Leitfähigkeit des Festelektrolyten in einer Atmosphäre aus Luft nicht geringer als 1×10^{-2} S/cm in einem Temperaturbereich von 600 bis 800°C ist. 5
9. Festelektrolyt mit einer Perowskitstruktur, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, worin der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem anderen Erdalkalimetall besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird. 10
10. Festelektrolyt nach Anspruch 9, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.
11. Festelektrolyt nach Anspruch 9, worin das andere Seltenerdmetall Praseodym (Pr) und ein anderes spezifisches Seltenerdmetall ist. 15
12. Festelektrolyt nach Anspruch 11, worin das andere spezifische Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.
13. Festelektrolyt gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12, worin das andere Erdalkalimetall entweder Magnesium (Mg) oder Kalzium (Ca) ist. 20
14. Festkeramik-Brennstoffzelle, die ein Paar von Gasdiffusionselektroden und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem Festelektrolyten besteht, der zwischen dem Paar von Gasdiffusionselektroden eingefügt ist, wobei eine elektromotorische Kraft durch die Festkeramik-Brennstoffzelle erzeugt wird, in welcher eine der Gasdiffusionselektroden einem gasförmigen Brennstoff, der wenigstens Wasserstoff enthält, ausgesetzt ist und die andere der Gasdiffusionselektroden einem oxidierenden Gas, das wenigstens Sauerstoff enthält, ausgesetzt ist, 30
- worin der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, wobei der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und 35
- der Seltenerdmetallplatz von Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird. 40
15. Festkeramik-Brennstoffzelle, die ein Paar von Gasdiffusionselektroden und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem Festelektrolyten besteht, der zwischen dem Paar von Gasdiffusionselektroden eingefügt ist, wobei eine elektromotorische Kraft durch die Festkeramik-Brennstoffzelle erzeugt wird, in welcher eine der Gasdiffusionselektroden einem gasförmigen Brennstoff, der wenigstens Wasserstoff enthält, ausgesetzt ist und die andere der Gasdiffusionselektroden einem oxidierenden Gas, das wenigstens Sauerstoff enthält, ausgesetzt ist, 45
- worin der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, wobei der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem anderen Erdalkalimetall besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird. 50
16. Direkte Methanol-Brennstoffzelle, die ein Paar von Elektroden und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, der zwischen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei eine elektromotorische Kraft durch die direkte Methanol-Brennstoffzelle erzeugt wird, in welcher eine der Elektroden Methanol als einem Brennstoff ausgesetzt ist und die andere der Elektroden einem oxidierenden Gas, das wenigstens Sauerstoff enthält, ausgesetzt ist, 55
- 59

- worin der Festelektrolyt durch Sintern einer Mischung aus einer Vielzahl von Metallverbindungen ausgebildet wird, und wenigstens eine aus der Vielzahl von Metallverbindungen ein Metalloxid ist.
17. Direkte Methanol-Brennstoffzelle, die ein Paar von Elektroden und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, der zwischen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei eine elektromotorische Kraft durch die direkte Methanol-Brennstoffzelle erzeugt wird, in welcher eine der Elektroden Methanol als einem Brennstoff ausgesetzt ist und die andere der Elektroden einem oxidierenden Gas, das wenigstens Sauerstoff enthält, ausgesetzt ist, 60
- worin der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und 65
- der Seltenerdmetallplatz von Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.
18. Direkte Methanol-Brennstoffzelle, die ein Paar von Elektroden und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, der zwischen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei eine elektromotorische Kraft durch die direkte Methanol-Brennstoffzelle erzeugt wird, in welcher eine der Elektroden Methanol als einem Brennstoff ausgesetzt ist und die andere der Elektroden einem oxidierenden Gas, das wenigstens Sauerstoff enthält, ausgesetzt ist, 70
- worin der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem anderen Erdalkalimetall besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.
19. Wasserstoffpumpe, die eine Elektrolytschicht, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, und ein Paar von Elektroden aufweist, das heißt, eine Kathode und eine Anode, die auf jeder der Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, wobei die Wasserstoffpumpe eine Zuführung eines Gases, das wenigstens Wasserstoff enthält, zu einer Seite der Elektrolytschicht mit der Kathode empfängt und Wasserstoff aus dem Gas separiert, wobei eine Spannung, die an der Elektrolytschicht über die Elektroden angelegt ist, bewirkt, daß der in dem Gas enthaltene Wasserstoff ein Elektron verliert und ein Proton bildet, welches durch die Elektrolytschicht hindurchgeht und ein Elektron aufnimmt, um an der anderen Seite der Elektrolytschicht mit der Anode wieder zu Wasserstoff zu werden, 75
- wobei der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und 80
- der Seltenerdmetallplatz von wenigstens einem der Elemente Cer (Ce) und Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.
20. Wasserstoffpumpe nach Anspruch 19, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.
21. Wasserstoffpumpe, die eine Elektrolytschicht, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, und ein Paar von Elektroden aufweist, das heißt, eine 85



Kathode und eine Anode, die auf jeder der Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, wobei die Wasserstoffpumpe eine Zuführung eines Gases, das wenigstens Wasserstoff enthält, zu einer Seite der Elektrolytschicht mit der Kathode empfängt und Wasserstoff aus dem Gas separiert, wobei eine Spannung, die an der Elektrolytschicht über die Elektroden angelegt ist, bewirkt, daß der in dem Gas enthaltene Wasserstoff ein Elektron verliert und ein Proton bildet, welches durch die Elektrolytschicht hindurchgeht und ein Elektron aufnimmt, um an der anderen Seite der Elektrolytschicht mit der Anode wieder zu Wasserstoff zu werden, wobei der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem anderen Erdalkalimetall besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.

22. Wasserstoffpumpe nach Anspruch 21, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.

23. Wasserstoffpumpe gemäß einem der Ansprüche 19 bis 22, worin eine Menge des aus dem Gas, das wenigstens Wasserstoff enthält, separierten Wasserstoffes durch Steuern einer Zuführung von Elektrizität durch die Elektrolytschicht hindurch geregelt wird.

24. Wasserstoffversorgungsvorrichtung zum Separieren von Wasserstoff aus einem wenigstens Wasserstoffenthaltenden Gas und Zuführen des separierten Wasserstoffes nach draußen, wobei die Wasserstoffversorgungsvorrichtung aufweist:

eine Wasserstoffpumpe, die eine Elektrolytschicht, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, und ein Paar von Elektroden aufweist, das heißt, eine Kathode und eine Anode, die auf jeder der Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, wobei die Wasserstoffpumpe eine Zuführung des Gases, das wenigstens Wasserstoff enthält, zu einer Seite der Elektrolytschicht mit der Kathode empfängt und Wasserstoff aus dem Gas separiert, wobei eine Spannung, die an der Elektrolytschicht über die Elektroden angelegt ist, bewirkt, daß der in dem Gas enthaltene Wasserstoff ein Elektron verliert und ein Proton bildet, welches durch die Elektrolytschicht hindurchgeht und ein Elektron aufnimmt, um an der anderen Seite der Elektrolytschicht mit der Anode wieder zu Wasserstoff zu werden;

ein Wasserstoffreservoir zum Speichern des von der Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes;

eine Wasserstoffseparationssteuereinheit zum Regulieren der Spannung, die an der Elektrolytschicht angelegt ist, die in der Wasserstoffpumpe enthalten ist, um so eine Menge des von der Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes zu regeln;

eine Wasserstoffspeichermeßeinheit zum Messen einer Menge des in dem Wasserstoffreservoir gespeicherten Wasserstoffes; und

eine Wasserstoffspeicherregulationseinheit zum Abgeben eines Befehls an die Wasserstoffseparationssteuereinheit, auf der Grundlage der von der Wasserstoffspeichermeßeinheit gemessenen Menge des Wasserstoffes, und zum Bewirken, daß die Wasserstoffseparationssteuereinheit die Menge des von der Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes regelt, wodurch die Menge des in dem Wasserstoffreservoir gespeicherten Wasserstoffes auf ein vorbestimmtes Niveau geregelt wird, worin der in der Wasserstoffpumpe enthaltene Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Er-

dalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von wenigstens einem der Elemente Cer (Ce) und Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.

25. Eine Wasserstoffversorgungsvorrichtung nach Anspruch 24, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.

26. Wasserstoffversorgungsvorrichtung zum Separieren von Wasserstoff aus einem wenigstens Wasserstoffenthaltenden Gas und Zuführen des separierten Wasserstoffes nach draußen, wobei die Wasserstoffversorgungsvorrichtung aufweist:

eine Wasserstoffpumpe, die eine Elektrolytschicht, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, und ein Paar von Elektroden aufweist, das heißt, eine Kathode und eine Anode, die auf jeder der Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, wobei die Wasserstoffpumpe eine Zuführung des Gases, das wenigstens Wasserstoff enthält, zu einer Seite der Elektrolytschicht mit der Kathode empfängt und Wasserstoff aus dem Gas separiert, wobei eine Spannung, die an der Elektrolytschicht über die Elektroden angelegt ist, bewirkt, daß der in dem Gas enthaltene Wasserstoff ein Elektron verliert und ein Proton bildet, welches durch die Elektrolytschicht hindurchgeht und ein Elektron aufnimmt, um an der anderen Seite der Elektrolytschicht mit der Anode wieder zu Wasserstoff zu werden;

ein Wasserstoffreservoir zum Speichern des von der Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes;

eine Wasserstoffseparationssteuereinheit zum Regulieren der Spannung, die an der Elektrolytschicht angelegt ist, die in der Wasserstoffpumpe enthalten ist, um so eine Menge des von der Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes zu regeln;

eine Wasserstoffspeichermeßeinheit zum Messen einer Menge des in dem Wasserstoffreservoir gespeicherten Wasserstoffes; und

eine Wasserstoffspeicherregulationseinheit zum Abgeben eines Befehls an die Wasserstoffseparationssteuereinheit, auf der Grundlage der von der Wasserstoffspeichermeßeinheit gemessenen Menge des Wasserstoffes, und zum Bewirken, daß die Wasserstoffseparationssteuereinheit die Menge des von der Wasserstoffpumpe separierten Wasserstoffes regelt, wodurch die Menge des in dem Wasserstoffreservoir gespeicherten Wasserstoffes auf ein vorbestimmtes Niveau geregelt wird, worin der in der Wasserstoffpumpe enthaltene Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem anderen Erdalkalimetall besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.

27. Wasserstoffversorgungsvorrichtung gemäß Anspruch 26, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.

28. Sauerstoffkonzentrationsensor, der ein Paar von Elektroden und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten besteht, die zwischen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei der Sauerstoffkonzentrationsensor eine Konzentration von in einem Zielgas enthaltenen Sauerstoff bestimmt, auf der Grundlage eines elektrischen Zustandes, der zwischen den Elektroden, die über der



Elektrolytschicht angeordnet sind, auftritt, wenn eine Seite der Elektrolytschicht einem Referenzgas mit einer vorbestimmten Sauerstoffkonzentration ausgesetzt wird und die andere Seite der Elektrolytschicht dem Zielgas mit einer unbekannten Sauerstoffkonzentration ausgesetzt wird,
 worin der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, einen Seltenerdmetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und
 der Seltenerdmetallplatz von Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.
 29. Sauerstoffkonzentrationssensor, der ein Paar von Elektroden und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten besteht, die zwischen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei der Sauerstoffkonzentrationssensor eine Konzentration von in einem Zielgas enthaltenen Sauerstoff bestimmt, auf der Grundlage eines elektrischen Zustandes, der zwischen den Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind, auftritt, wenn eine Seite der Elektrolytschicht einem Referenzgas mit einer vorbestimmten Sauerstoffkonzentration ausgesetzt wird und die andere Seite der Elektrolytschicht dem Zielgas mit einer unbekannten Sauerstoffkonzentration ausgesetzt wird,
 worin der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem anderen Erdalkalimetall besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.
 30. Sauerstoffkonzentrationssensor gemäß Anspruch 28 oder 29, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.
 31. Sauerstoffkonzentrationssensor gemäß einem der Ansprüche 28 bis 30, worin der elektrische Zustand, der zwischen den Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind, auftritt, eine elektromotorische Kraft ist.
 32. Dampfkonzentrationssensor mit einem protonenleitenden Festelektrolyten, wobei der Dampfkonzentrationssensor aufweist:
 eine Elektrolytschicht, die aus dem Festelektrolyten besteht und angeordnet ist, um zu bewirken, daß eine Seite der Elektrolytschicht einem Referenzgas mit einer vorbestimmten Dampfkonzentration ausgesetzt wird und die andere Seite der Festelektrolytschicht einem Zielgas mit einer unbekannten Dampfkonzentration ausgesetzt wird;
 ein Paar von Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind;
 eine Detektionseinrichtung zum Detektieren eines elektrischen Zustandes, der zwischen den Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind, auftritt; und
 eine Dampfkonzentrationsermittlungseinrichtung zum Ermitteln einer Konzentration von in dem Zielgas enthaltenen Dampf, auf der Grundlage des durch die Detektionseinrichtung detektierten elektrischen Zustandes,
 worin der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und

der Seltenerdmetallplatz von wenigstens einem der Elemente Cer (Ce) und Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.
 33. Dampfkonzentrationssensor gemäß Anspruch 32, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.
 34. Dampfkonzentrationssensor mit einem protonenleitenden Festelektrolyten, wobei der Dampfkonzentrationssensor aufweist:
 eine Elektrolytschicht, die aus dem Festelektrolyten besteht und angeordnet ist, um zu bewirken, daß eine Seite der Elektrolytschicht einem Referenzgas mit einer vorbestimmten Dampfkonzentration ausgesetzt wird und die andere Seite der Festelektrolytschicht einem Zielgas mit einer unbekannten Dampfkonzentration ausgesetzt wird;
 ein Paar von Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind;
 eine Detektionseinrichtung zum Detektieren eines elektrischen Zustandes, der zwischen den Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind, auftritt; und
 eine Dampfkonzentrationsermittlungseinrichtung zum Ermitteln einer Konzentration von in dem Zielgas enthaltenen Dampf, auf der Grundlage des durch die Detektionseinrichtung detektierten elektrischen Zustandes,
 worin der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem anderen Erdalkalimetall besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.
 35. Dampfkonzentrationssensor gemäß Anspruch 34, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.
 36. Dampfkonzentrationssensor gemäß einem der Ansprüche 32 bis 35, worin der elektrische Zustand, der durch die Detektionseinrichtung detektiert wird, eine zwischen den Elektroden erzeugte elektromotorische Kraft ist.
 37. Brennstoffzellensystem, das eine Vielzahl von Brennstoffzellen zum Empfangen einer Zuführung von Wasserstoff und Erzeugen einer elektromotorischen Kraft und einen Reformierer zum Umwandeln eines Kohlenwasserstoff-Rohbrennstoffes und Erzeugen eines wasserstoffreichen gasförmigen Brennstoffes aufweist, wobei das Brennstoffzellensystem des weiteren aufweist:
 eine Wasserstoffpumpe zum Empfangen einer Zuführung des durch den Reformierer erzeugten gasförmigen Brennstoffes, Separieren von Wasserstoff aus dem gasförmigen Brennstoff und Zuführen des separierten Wasserstoffes zu den Brennstoffzellen, wobei die Wasserstoffpumpe eine Elektrolytschicht, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, und ein Paar von Elektroden aufweist, das heißt, eine Kathode und eine Anode, die auf jeder der Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, wobei die Wasserstoffpumpe eine Zuführung des gasförmigen Brennstoffes zu einer Seite der Elektrolytschicht mit der Kathode empfängt und Wasserstoff aus dem gasförmigen Brennstoff separiert, wobei eine Spannung, die an die Elektrolytschicht über die Elektroden angelegt ist, bewirkt, daß der in dem gasförmigen Brennstoff enthaltene Wasserstoff ein Elektron verliert und ein Proton bildet, welches durch die Elektrolytschicht hindurchgeht und ein Elektron aufnimmt, um an der anderen Seite der Elektrolytschicht mit der Anode wieder zu



Wasserstoff zu werden, wobei der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von wenigstens einem der Elemente Cer (Ce) und Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.

38. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 37, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.

39. Brennstoffzellensystem, das eine Vielzahl von Brennstoffzellen zum Empfangen einer Zuführung von Wasserstoff und Erzeugen einer elektromotorischen Kraft und einen Reformierer zum Umwandeln eines Kohlenwasserstoff-Rohbrennstoffes und Erzeugen eines wasserstoffreichen gasförmigen Brennstoffes aufweist, wobei das Brennstoffzellensystem des weiteren aufweist:

eine Wasserstoffpumpe zum Empfangen einer Zuführung des durch den Reformierer erzeugten gasförmigen Brennstoffes, Separieren von Wasserstoff aus dem gasförmigen Brennstoff und Zuführen des separierten Wasserstoffes zu den Brennstoffzellen, wobei die Wasserstoffpumpe eine Elektrolytschicht, die aus einem protonenleitenden Festelektrolyten besteht, und ein Paar von Elektroden aufweist, das heißt eine Kathode und eine Anode, die auf jeder der Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, wobei die Wasserstoffpumpe eine Zuführung des gasförmigen Brennstoffes zu einer Seite der Elektrolytschicht mit der Kathode empfängt und Wasserstoff aus dem gasförmigen Brennstoff separiert, wobei eine Spannung, die an die Elektrolytschicht über die Elektroden angelegt ist, bewirkt, daß der in dem gasförmigen Brennstoff enthaltene Wasserstoff ein Elektron verliert und ein Proton bildet, welches durch die Elektrolytschicht hindurchgeht und ein Elektron aufnimmt, um an der anderen Seite der Elektrolytschicht mit der Anode wieder zu Wasserstoff zu werden, wobei der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem anderen Erdalkalimetall besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.

40. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 39, worin das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.

41. Brennstoffzellensystem gemäß einem der Ansprüche 37 bis 40, worin die Wasserstoffpumpe eine Zuführung von Elektrizität durch den Festelektrolyten hindurch steuert, um so eine Menge des aus dem gasförmigen Brennstoff separierten Wasserstoffes zu regeln.

42. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 41, wobei das Brennstoffzellensystem des weiteren aufweist: einen Wasserstofftank zum Speichern des durch die Wasserstoffpumpe aus dem gasförmigen Brennstoff separierten Wasserstoffes vor einer Zuführung zu den Brennstoffzellen; eine Wasserstoffspeichermeßeinrichtung zum Messen einer Menge des in dem Wasserstofftank gespeicherten Wasserstoffes; und eine Wasserstoffpumpensteuereinrichtung zum Steuern der Zuführung von Elektrizität durch die in der Wasserstoffpumpe enthaltene Elektrolytschicht hindurch, auf der Grundlage der Messung durch die Wasserstoffspeichermeßeinrichtung, um so die Menge des in dem Was-

serstofftank gespeicherten Wasserstoffes auf ein vorbestimmtes Niveau zu regeln.

43. Brennstoffzellensystem, das eine Vielzahl von Brennstoffzellen zum Empfangen einer Zuführung von Wasserstoff-enthaltenden gasförmigen Brennstoff und Erzeugen einer elektromotorischen Kraft, einen Reformierer zum Umwandeln eines Kohlenwasserstoff-Rohbrennstoffes und Erzeugen eines reformierten Gases und eine Kohlenmonoxidkonzentrationsverringereinheit zum Oxidieren des in dem reformierten Gas enthaltenen Kohlenmonoxids, um eine Konzentration an Kohlenmonoxid in dem reformierten Gas zu verringern und dadurch den gasförmigen Brennstoff mit der verringerten Konzentration an Kohlenmonoxid zu erzeugen, aufweist, wobei das Brennstoffzellensystem des weiteren aufweist:

einen Sauerstoffkonzentrationsensor zum Bestimmen einer Konzentration an Sauerstoff, der in dem gasförmigen Brennstoff enthalten ist, der von der Kohlenmonoxidkonzentrationsverringereinheit zu den Brennstoffzellen zugeführt wird; und eine Zuführungssteuereinheit für das oxidierende Gas zum Steuern einer Menge an oxidierendem Gas, das in die Kohlenmonoxidkonzentrationsverringereinheit zur Oxidation von Kohlenmonoxid eingespeist wird, auf der Grundlage der Bestimmung durch den Sauerstoffkonzentrationsensor, wobei der Sauerstoffkonzentrationsensor ein Paar von Elektroden und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten besteht, die zwischen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei der Sauerstoffkonzentrationsensor die Konzentration des in dem gasförmigen Brennstoff enthaltenen Sauerstoffes bestimmt, auf der Grundlage eines elektrischen Zustandes, der zwischen den Elektroden, die über der Elektrolytschicht angeordnet sind, auftritt, wenn eine Seite der Elektrolytschicht einem Referenzgas mit einer vorbestimmten Sauerstoffkonzentration ausgesetzt wird und die andere Seite der Elektrolytschicht dem gasförmigen Brennstoff ausgesetzt wird, wobei der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt, die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetallplatz und Sauerstoff aufweist, der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird, und der Seltenerdmetallplatz von Praseodym (Pr) und einem anderen Seltenerdmetall besetzt wird.

44. Brennstoffzellensystem, das eine Vielzahl von Brennstoffzellen zum Empfangen einer Zuführung von Wasserstoff-enthaltenden gasförmigen Brennstoff und Erzeugen einer elektromotorischen Kraft, einen Reformierer zum Umwandeln eines Kohlenwasserstoff-Rohbrennstoffes und Erzeugen eines reformierten Gases und eine Kohlenmonoxidkonzentrationsverringereinheit zum Oxidieren des in dem reformierten Gas enthaltenen Kohlenmonoxids, um eine Konzentration an Kohlenmonoxid in dem reformierten Gas zu verringern und dadurch den gasförmigen Brennstoff mit der verringerten Konzentration an Kohlenmonoxid zu erzeugen, aufweist, wobei das Brennstoffzellensystem des weiteren aufweist:

einen Sauerstoffkonzentrationsensor zum Bestimmen einer Konzentration an Sauerstoff, der in dem gasförmigen Brennstoff enthalten ist, der von der Kohlenmonoxidkonzentrationsverringereinheit zu den Brennstoffzellen zugeführt wird; und eine Zuführungssteuereinheit für das oxidierende Gas zum Steuern einer Menge an oxidierendem Gas, das in



die Kohlenmonoxidkonzentrationsverringere-
 rungseinheit zur Oxidation von Kohlenmonoxid einge-
 speist wird, auf der Grundlage der Bestimmung durch
 den Sauerstoffkonzentrationssensor, wobei
 der Sauerstoffkonzentrationssensor ein Paar von Elek- 5
 troden und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus ein-
 em sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten besteht,
 die zwischen dem Paar von Elektroden eingefügt ist,
 wobei der Sauerstoffkonzentrationssensor die Konzen- 10
 tration des in dem gasförmigen Brennstoff enthaltenen
 Sauerstoffes bestimmt, auf der Grundlage eines elektri-
 schen Zustandes, der zwischen den Elektroden, die
 über der Elektrolytschicht angeordnet sind, auftritt,
 wenn eine Seite der Elektrolytschicht einem Referenz- 15
 gas mit einer vorbestimmten Sauerstoffkonzentration
 ausgesetzt wird und die andere Seite der Elektrolyt-
 schicht dem gasförmigen Brennstoff ausgesetzt wird,
 wobei der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt,
 die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetall- 20
 platz und Sauerstoff aufweist,
 der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem
 anderen Erdalkalimetall besetzt ist, und
 der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und einem ande-
 ren Seltenerdmetall besetzt ist. 25
 45. Brennstoffzellensystem gemäß einem der Ansprü-
 che 43 oder 44, worin das andere Seltenerdmetall Gad-
 olinium (Gd) ist.
 46. Brennstoffzellensystem gemäß einem der Ansprü-
 che 43 bis 45, worin der elektrische Zustand, der zwi- 30
 schen den Elektroden, die über der Elektrolytschicht
 angeordnet sind, auftritt, eine elektromotorische Kraft
 ist.
 47. Brennstoffzellensystem, das eine Vielzahl von
 Brennstoffzellen zum Empfangen einer Zuführung von 35
 Wasserstoff-enthaltenden gasförmigen Brennstoff und
 Erzeugen einer elektromotorischen Kraft und einen Re-
 formierer zum Umwandeln eines Kohlenwasserstoff-
 Rohbrennstoffes durch eine Dampfreformierungsreak-
 tion und Erzeugen des gasförmigen Brennstoffes auf- 40
 weist, wobei das Brennstoffzellensystem des weiteren
 aufweist:
 einen Dampfkonzentrationssensor zum Bestimmen ei-
 ner Konzentration an Dampf, der in dem gasförmigen
 Brennstoff enthalten ist, der durch den Reformierer er- 45
 zeugt wird; und
 eine Zuführungssteuereinheit für den Dampf zum Steu-
 ern einer Menge an Dampf, der in den Reformierer für
 die Dampfreformierungsreaktion eingespeist wird, auf
 der Grundlage der Bestimmung durch den Dampfkonz- 50
 entrationssensor, wobei
 der Dampfkonzentrationssensor ein Paar von Elektro-
 den und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem
 protonenleitenden Festelektrolyten besteht, die zwi-
 schen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei 55
 der Dampfkonzentrationssensor die Konzentration des
 in dem gasförmigen Brennstoff enthaltenen Dampf be-
 stimmt, auf der Grundlage eines elektrischen Zustan-
 des, der zwischen den Elektroden, die über der Elektro-
 lytschicht angeordnet sind, auftritt, wenn eine Seite der
 Festelektrolytschicht einem Referenzgas mit einer vor- 60
 bestimmten Dampfkonzentration ausgesetzt wird und
 die andere Seite der Elektrolytschicht dem gasförmigen
 Brennstoff ausgesetzt wird,
 wobei der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt,
 die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetall- 65
 platz und Sauerstoff aufweist,
 der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) besetzt wird,
 und

der Seltenerdmetallplatz von wenigstens einem der
 Elemente Cer (Ce) und Praseodym (Pr) und einem an-
 deren Seltenerdmetall besetzt wird.

48. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 47, worin
 das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.

49. Brennstoffzellensystem, das eine Vielzahl von
 Brennstoffzellen zum Empfangen einer Zuführung von
 Wasserstoff-enthaltenden gasförmigen Brennstoff und
 Erzeugen einer elektromotorischen Kraft und einen Re-
 formierer zum Umwandeln eines Kohlenwasserstoff-
 Rohbrennstoffes durch eine Dampfreformierungsreak-
 tion und Erzeugen des gasförmigen Brennstoffes auf-
 weist, wobei das Brennstoffzellensystem des weiteren
 aufweist:

einen Dampfkonzentrationssensor zum Bestimmen ei-
 ner Konzentration an Dampf, der in dem gasförmigen
 Brennstoff enthalten ist, der durch den Reformierer er-
 zeugt wird; und

eine Zuführungssteuereinheit für den Dampf zum Steu-
 ern einer Menge an Dampf, der in den Reformierer für
 die Dampfreformierungsreaktion eingespeist wird, auf
 der Grundlage der Bestimmung durch den Dampfkonz-
 entrationssensor, wobei

der Dampfkonzentrationssensor ein Paar von Elektro-
 den und eine Elektrolytschicht aufweist, die aus einem
 protonenleitenden Festelektrolyten besteht, die zwi-
 schen dem Paar von Elektroden eingefügt ist, wobei
 der Dampfkonzentrationssensor die Konzentration des
 in dem gasförmigen Brennstoff enthaltenen Dampf be-
 stimmt, auf der Grundlage eines elektrischen Zustan-
 des, der zwischen den Elektroden, die über der Elektro-
 lytschicht angeordnet sind, auftritt, wenn eine Seite der
 Festelektrolytschicht einem Referenzgas mit einer vor-
 bestimmten Dampfkonzentration ausgesetzt wird und
 die andere Seite der Elektrolytschicht dem gasförmigen
 Brennstoff ausgesetzt wird,

wobei der Festelektrolyt eine Perowskitstruktur besitzt,
 die einen Erdalkalimetallplatz, einen Seltenerdmetall-
 platz und Sauerstoff aufweist,
 der Erdalkalimetallplatz von Barium (Ba) und einem
 anderen Erdalkalimetall besetzt wird, und
 der Seltenerdmetallplatz von Cer (Ce) und einem ande-
 ren Seltenerdmetall besetzt wird.

50. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 49, worin
 das andere Seltenerdmetall Gadolinium (Gd) ist.

51. Brennstoffzellensystem gemäß einem der Ansprü-
 che 47 bis 50, worin der elektrische Zustand, der zwi-
 schen den Elektroden, die über der Elektrolytschicht
 angeordnet sind, auftritt, eine elektromotorische Kraft
 ist.

Hierzu 27 Seite(n) Zeichnungen



Fig. 1

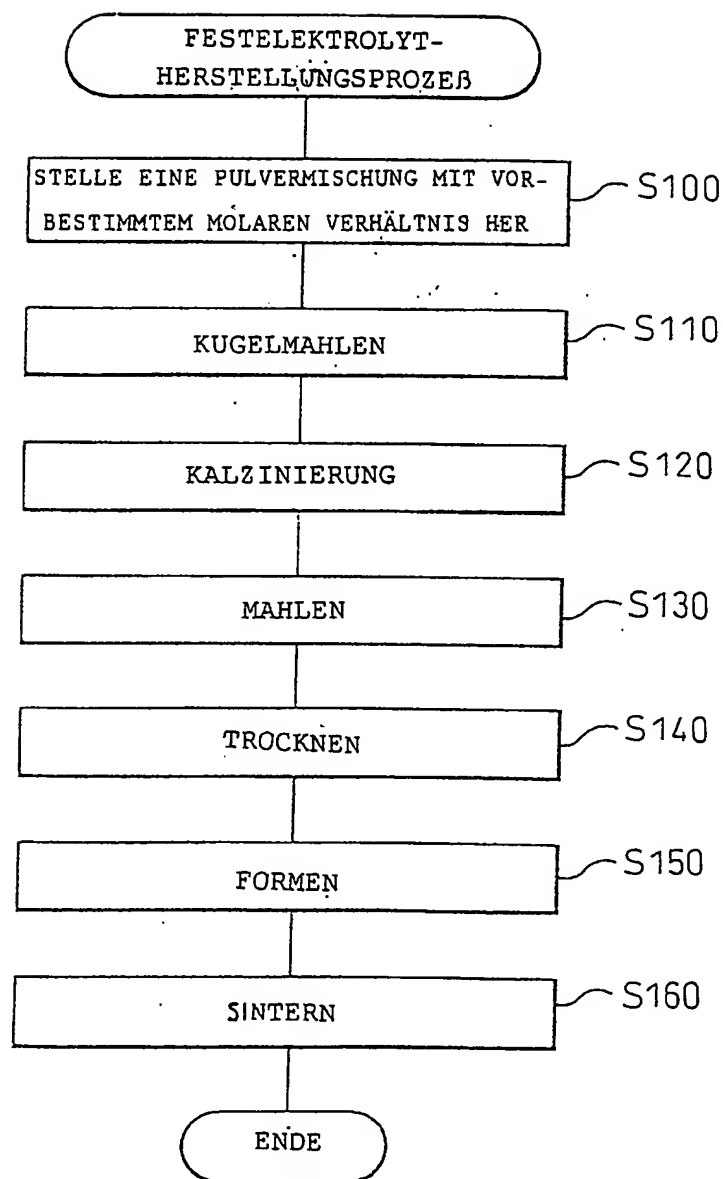


Fig. 2

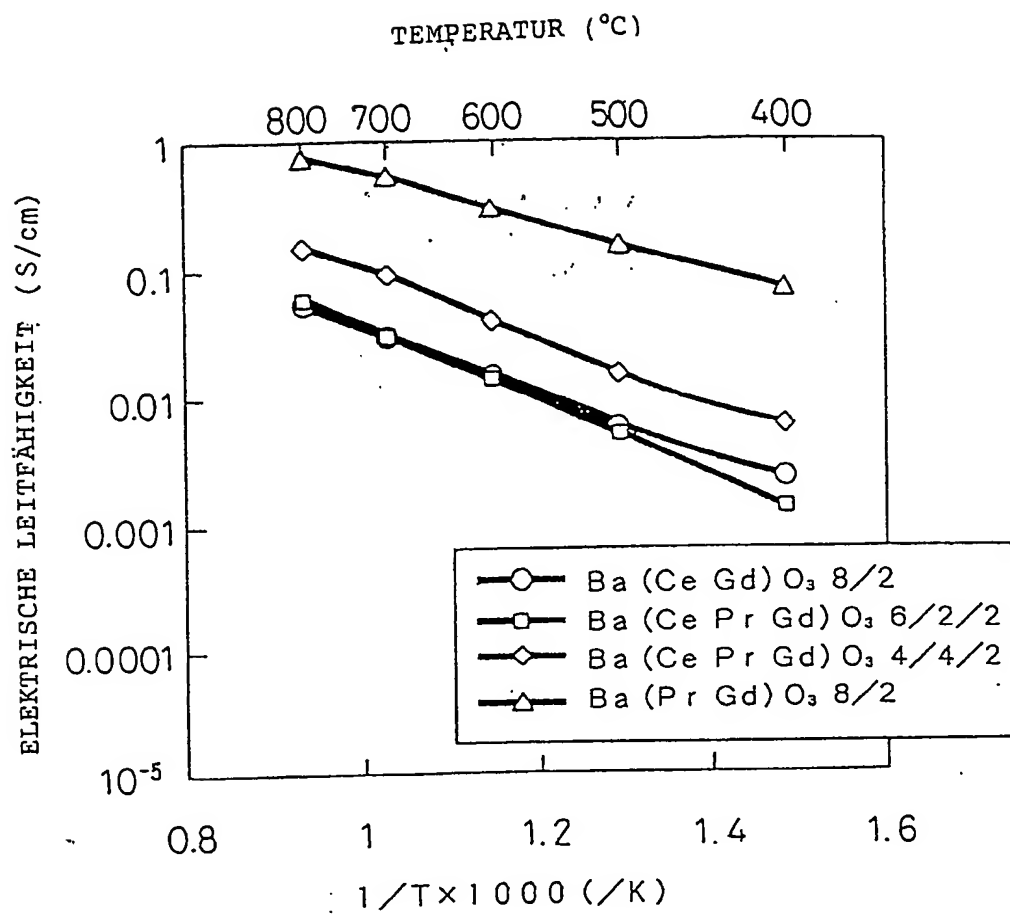


Fig. 3

proben	Elektrische Leitfähigkeiten (S/cm) bei 600 °C
BaPr _{0.7} Gd _{0.3} O ₃	2×10^{-1}
BaPr _{0.8} Gd _{0.2} O ₃	2×10^{-1}
BaPr _{0.9} Gd _{0.1} O ₃	1×10^{-1}
BaPr _{0.4} Gd _{0.2} Ce _{0.4} O ₃	4×10^{-2}
BaPr _{0.2} Gd _{0.2} Ce _{0.6} O ₃	1×10^{-2}
Ba _{0.9} Mg _{0.1} Pr _{0.4} Gd _{0.2} Ce _{0.4} O ₃	1×10^{-1}
Ba _{0.9} Mg _{0.1} Gd _{0.2} Ce _{0.8} O ₃	1×10^{-2}
Ba _{0.9} Ca _{0.1} Pr _{0.4} Gd _{0.2} Ce _{0.4} O ₃	1×10^{-1}
Ba _{0.9} Ca _{0.1} Gd _{0.2} Ce _{0.8} O ₃	1×10^{-2}
BaCe _{0.8} Gd _{0.2} O ₃	2×10^{-2}
BaSm _{0.9} Y _{0.1} O _x	2×10^{-4}

Fig. 4

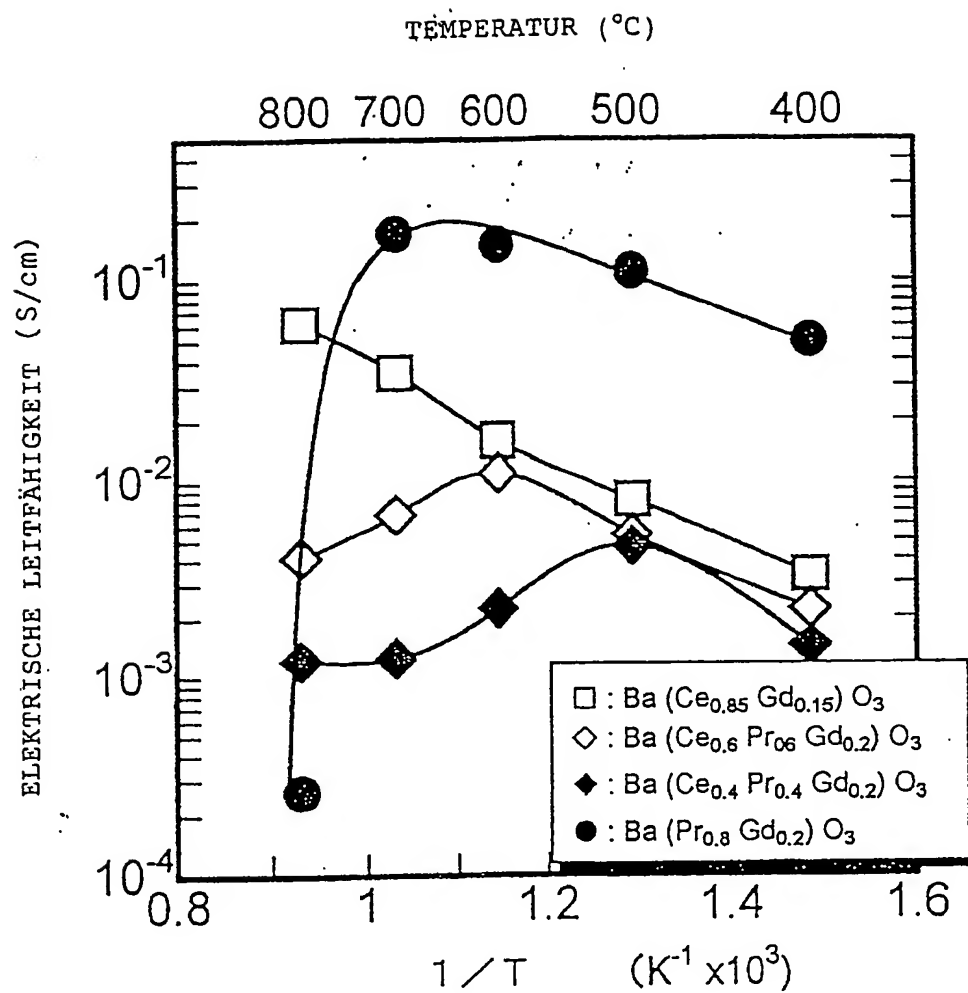


Fig. 5

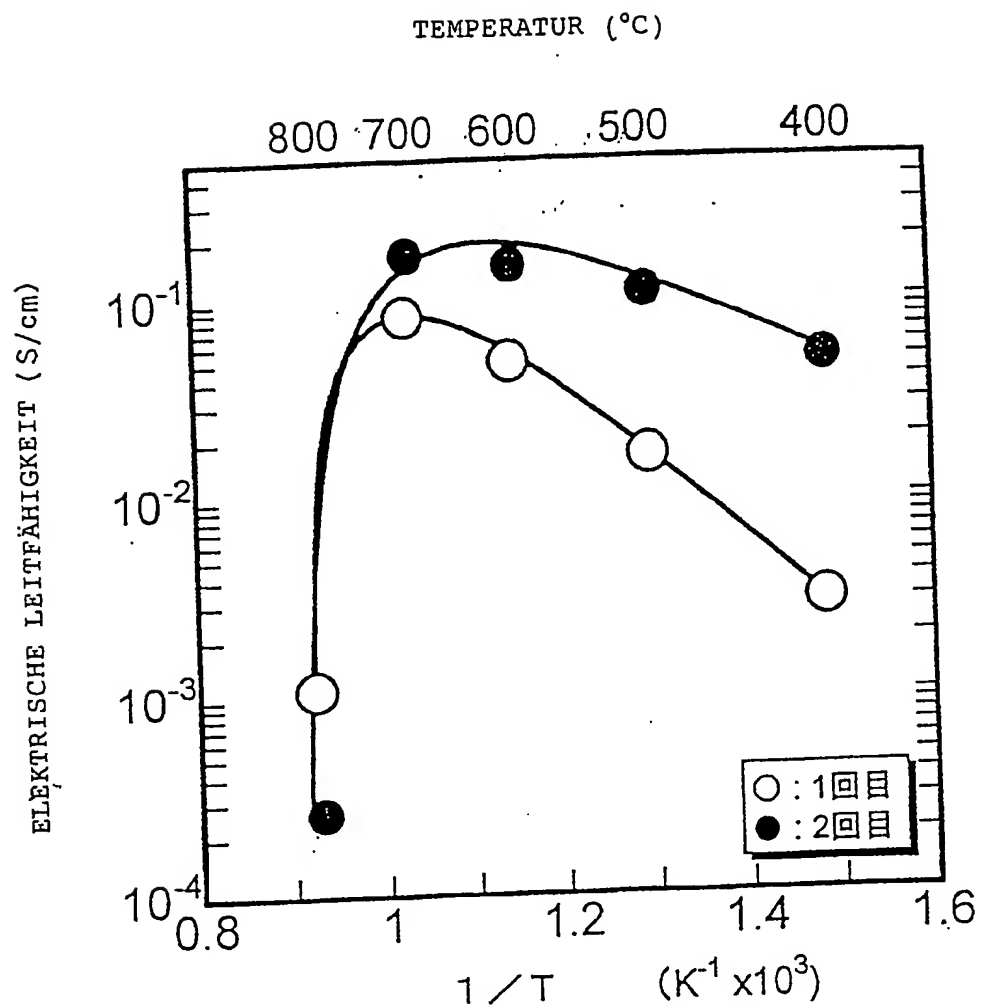


Fig. 6

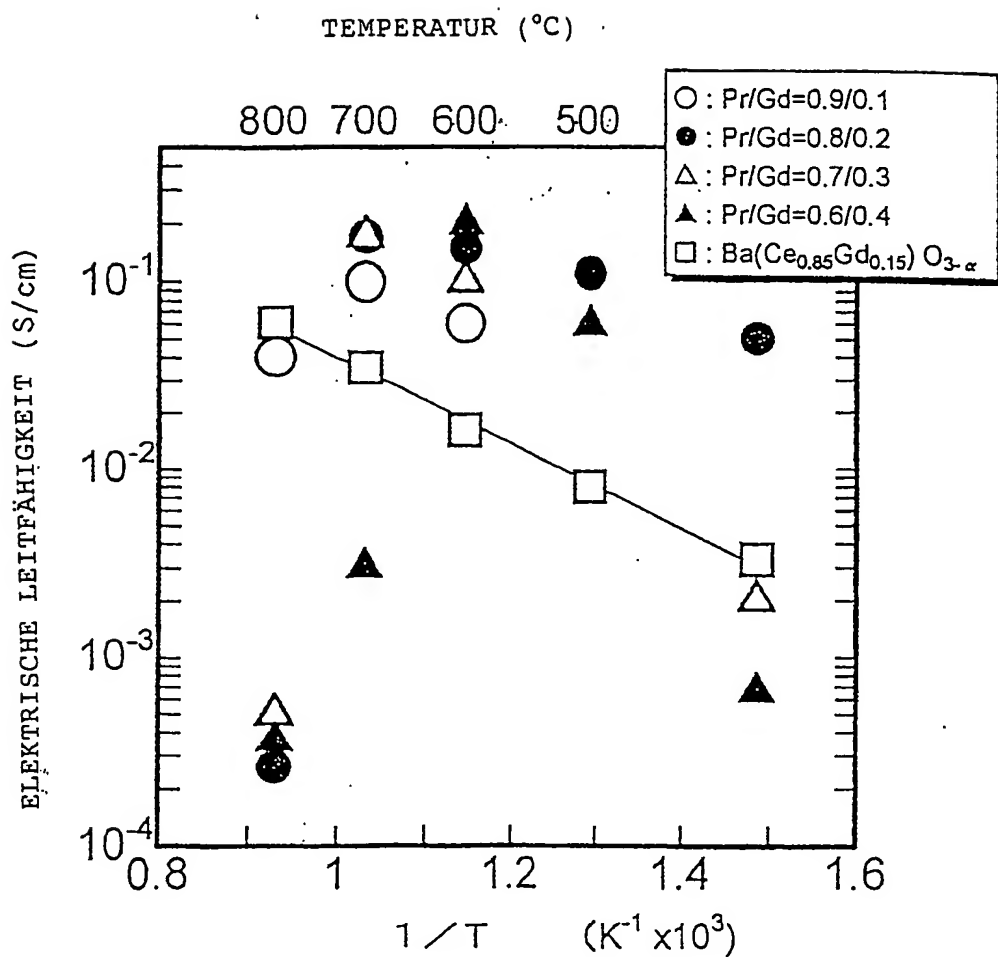


Fig. 7

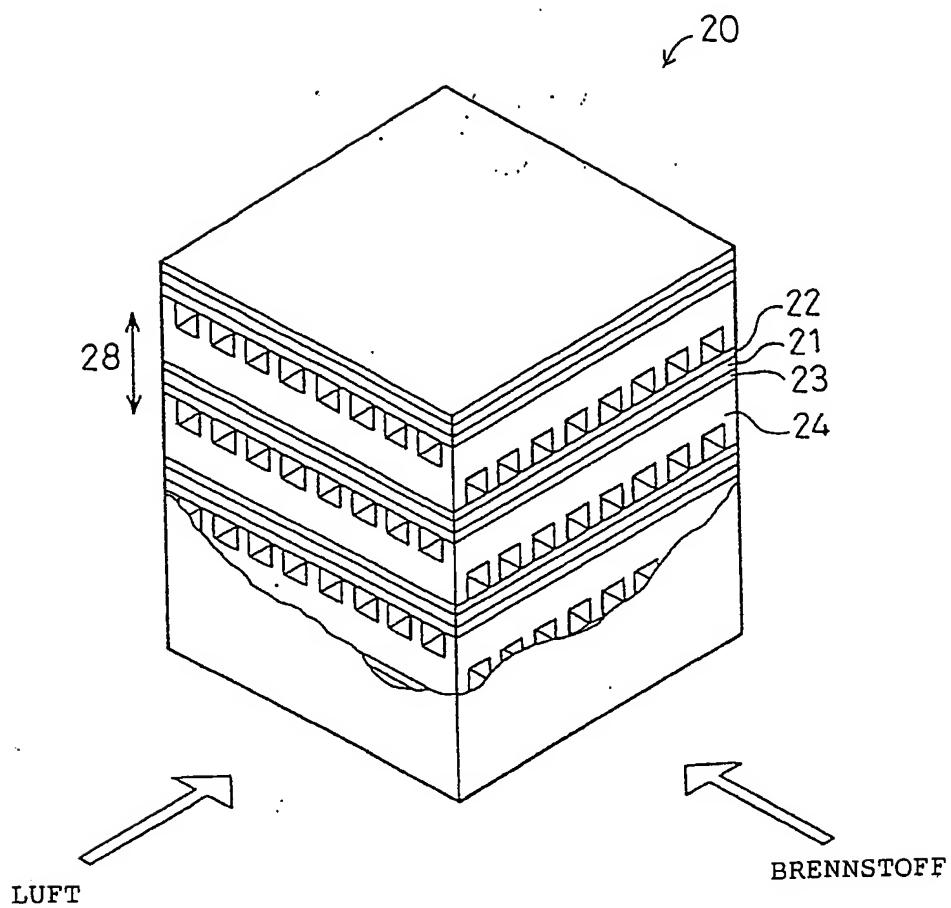


Fig. 8

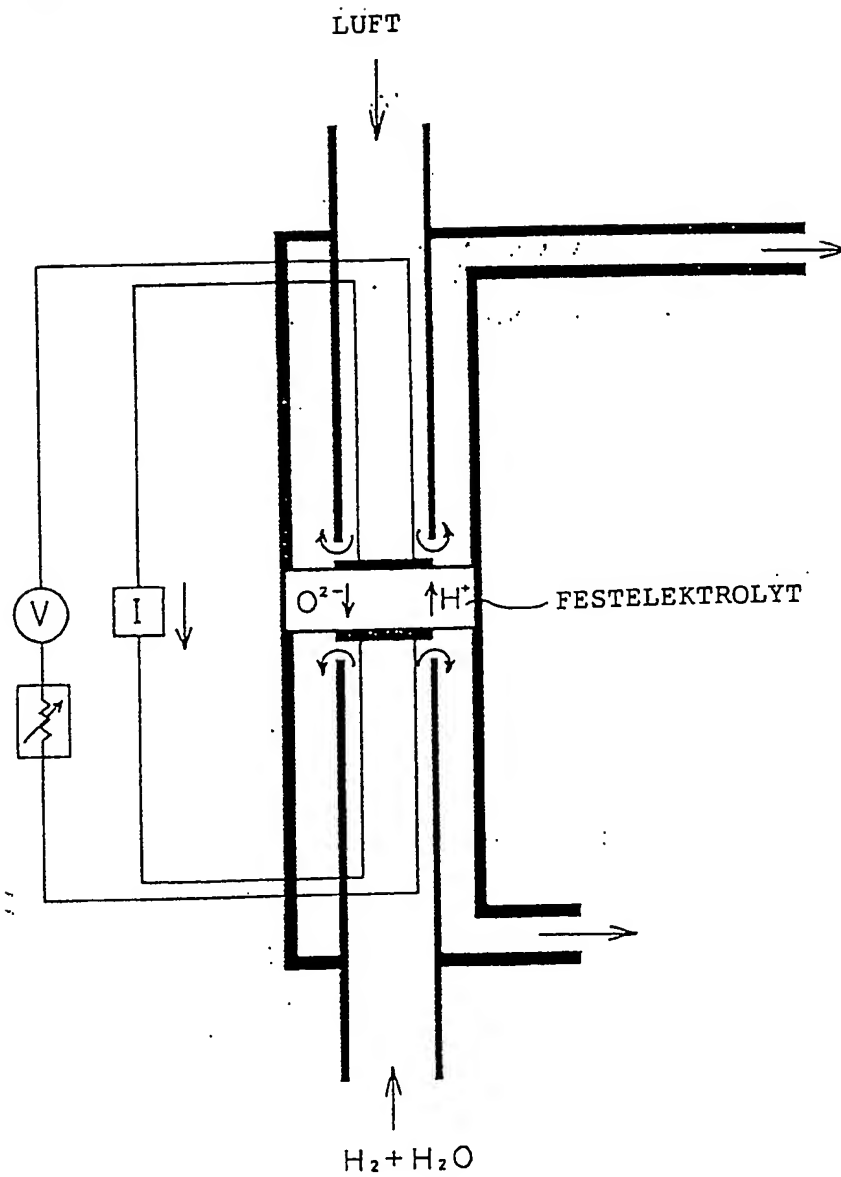


Fig. 9 (A) 400°C

STROMDICHTEN (mA/cm ²)	LEERLAUFSPANNUNGEN (mV)	
	B a C e G d O	B a P r G d O
0	1 0 8 2	9 6 2
1 8	1 2 7	
5		3 1 6
1 0		1 1 9

Fig. 9 (B) 500°C

STROMDICHTEN (mA/cm ²)	LEERLAUFSPANNUNGEN (mV)	
	B a C e G d O	B a P r G d O
0	1 1 6 4	9 3 8
5	4 9 8	
1 0	2 3	7 1 3
2 0		4 8 7
3 0		3 4 4
4 0		1 8 0

Fig. 9 (C) 600°C

STROMDICHTEN (mA/cm ²)	LEERLAUFSPANNUNGEN (mV)	
	B a C e G d O	B a P r G d O
0	1 1 1 8	8 1 5
1 0	7 4 3	6 9 5
2 0	5 0 6	5 6 1
3 0	2 5 9	3 9 0
4 0		1 7 3

Fig. 9 (D) 700°C

STROMDICHTEN (mA/cm ²)	LEERLAUFSPANNUNGEN (mV)	
	B a C e G d O	B a P r G d O
0	1 0 7 9	8 0 2
1 0	9 8 7	6 4 0
2 0	8 8 5	4 7 1
3 0	7 8 7	2 9 2
4 0	6 9 4	9 1

Fig. 10

Temperaturen (°C)	Elektrische Leitfähigkeiten (S/cm)	
	BaCeGdO	BaPrGdO
400	3.0×10^{-3}	1.5×10^{-2}
500	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}
600	2.0×10^{-2}	3.1×10^{-2}
700	3.7×10^{-2}	2.1×10^{-2}

Fig. 11

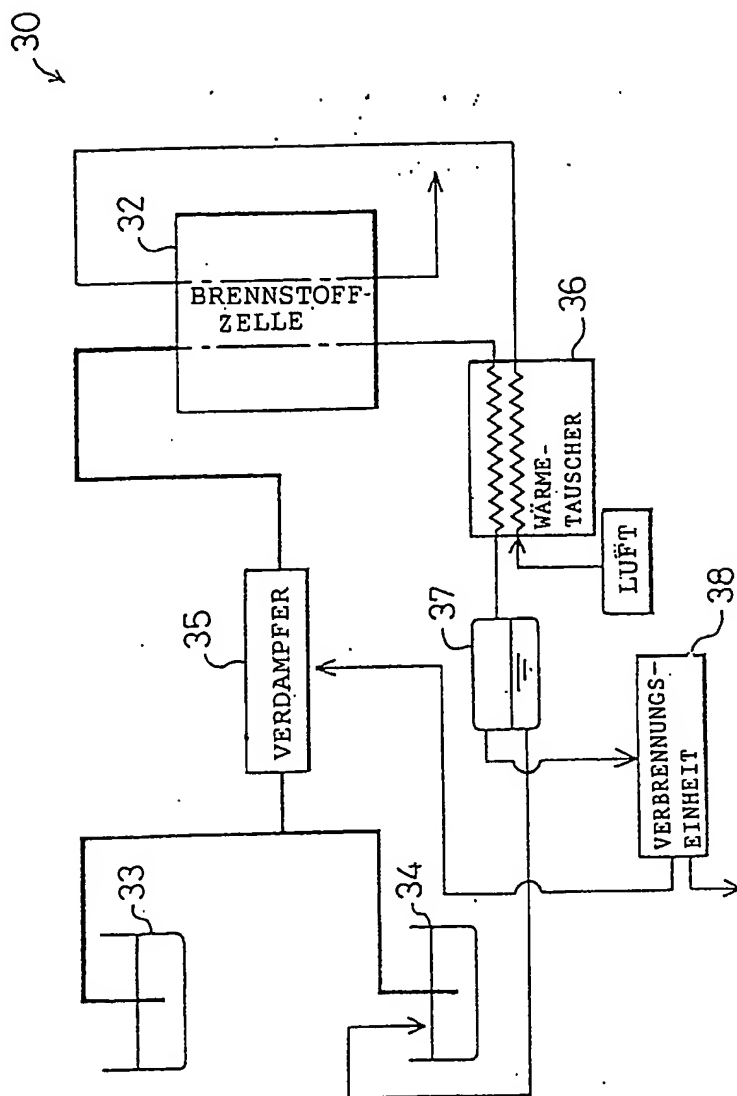


Fig. 12

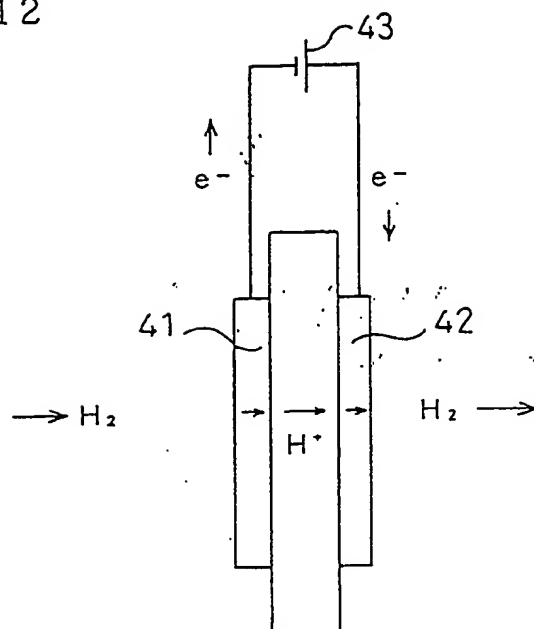
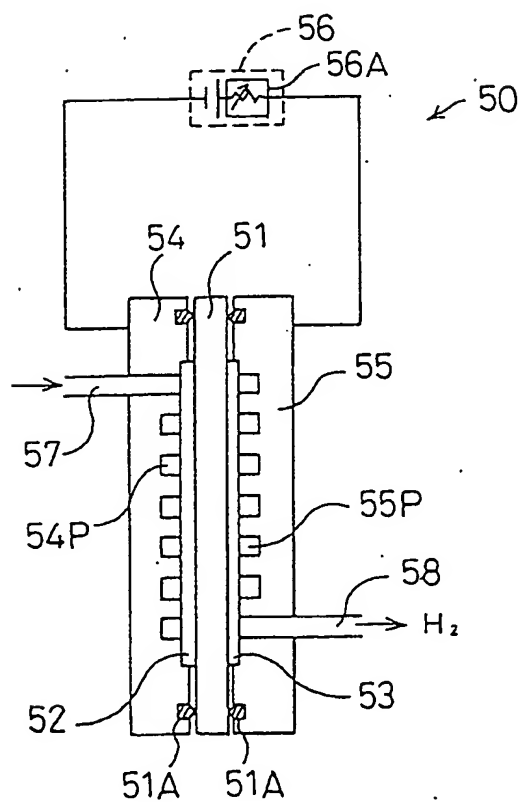


Fig. 14



The diagram illustrates a hydrogen electrode assembly. A central vertical tube contains a 'PROBE' through which H^+ ions move upwards. The tube is surrounded by a chamber where $H_2 + H_2O$ enters from the bottom. The electrode reactions are shown as $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ at the top and $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ at the bottom. The top of the assembly is connected to a 'GAS-CHROMATOGRAPH' via a side arm, with the gas mixture labeled 'Argon + H_2 '. An external circuit on the left includes a voltmeter (V), a current source (I), and a variable resistor, connected to the electrode terminals. An 'Argon' inlet is at the top, and a reference number '45' is indicated with an arrow.

Fig. 15

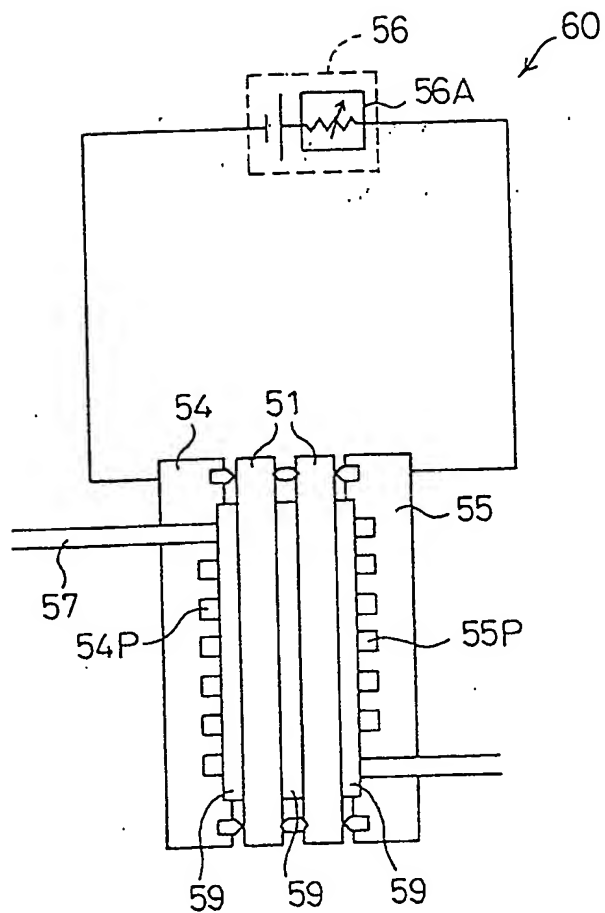


Fig. 16

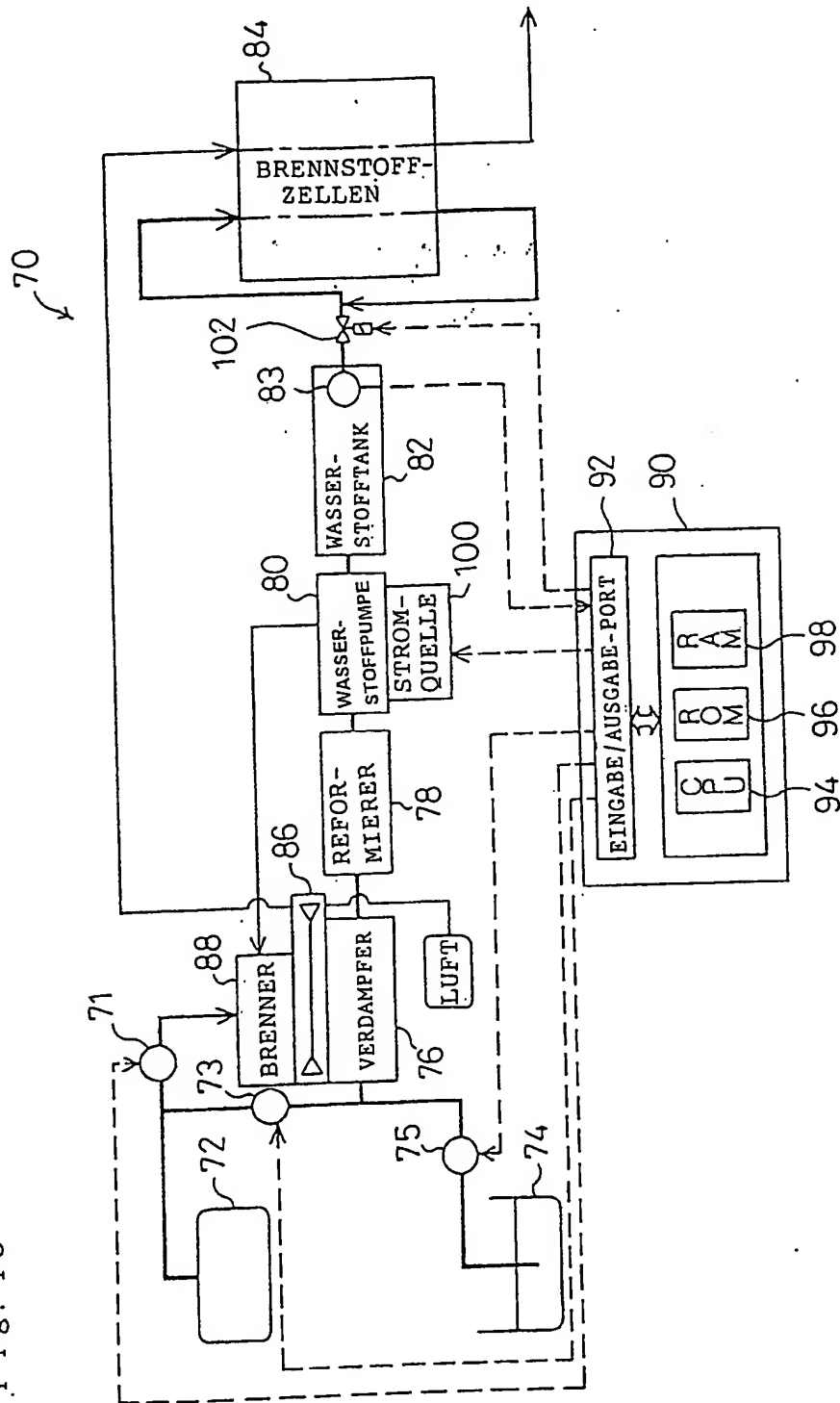


Fig. 17(A)

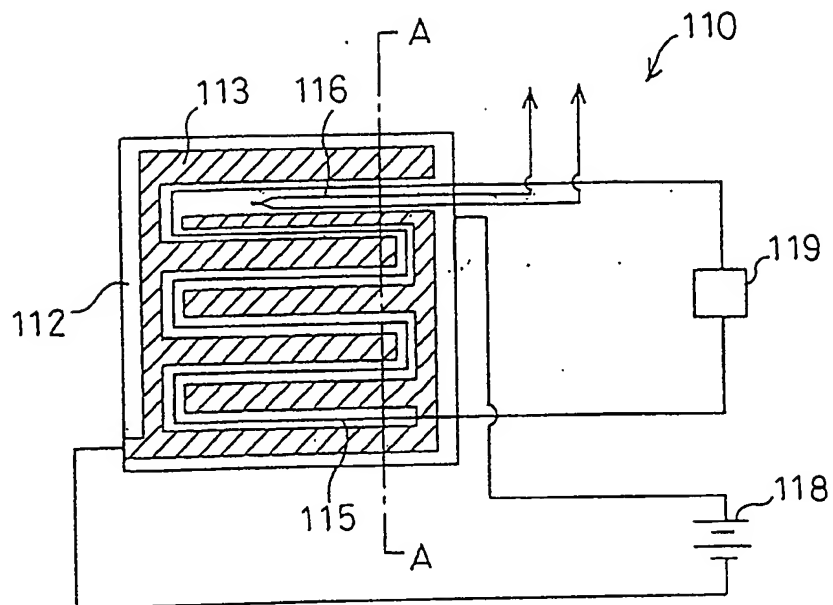


Fig. 17(B)

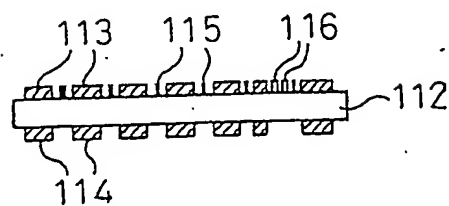


Fig. 18

TEMPERATUREN: (°C)	BaCeGdO	BaPrGdO	BaCePrGdO
400	0. 13	0. 002	0. 04
500	0. 12	0. 003	0. 07
600	0. 15	0. 003	0. 11
700	0. 29	0. 004	0. 21

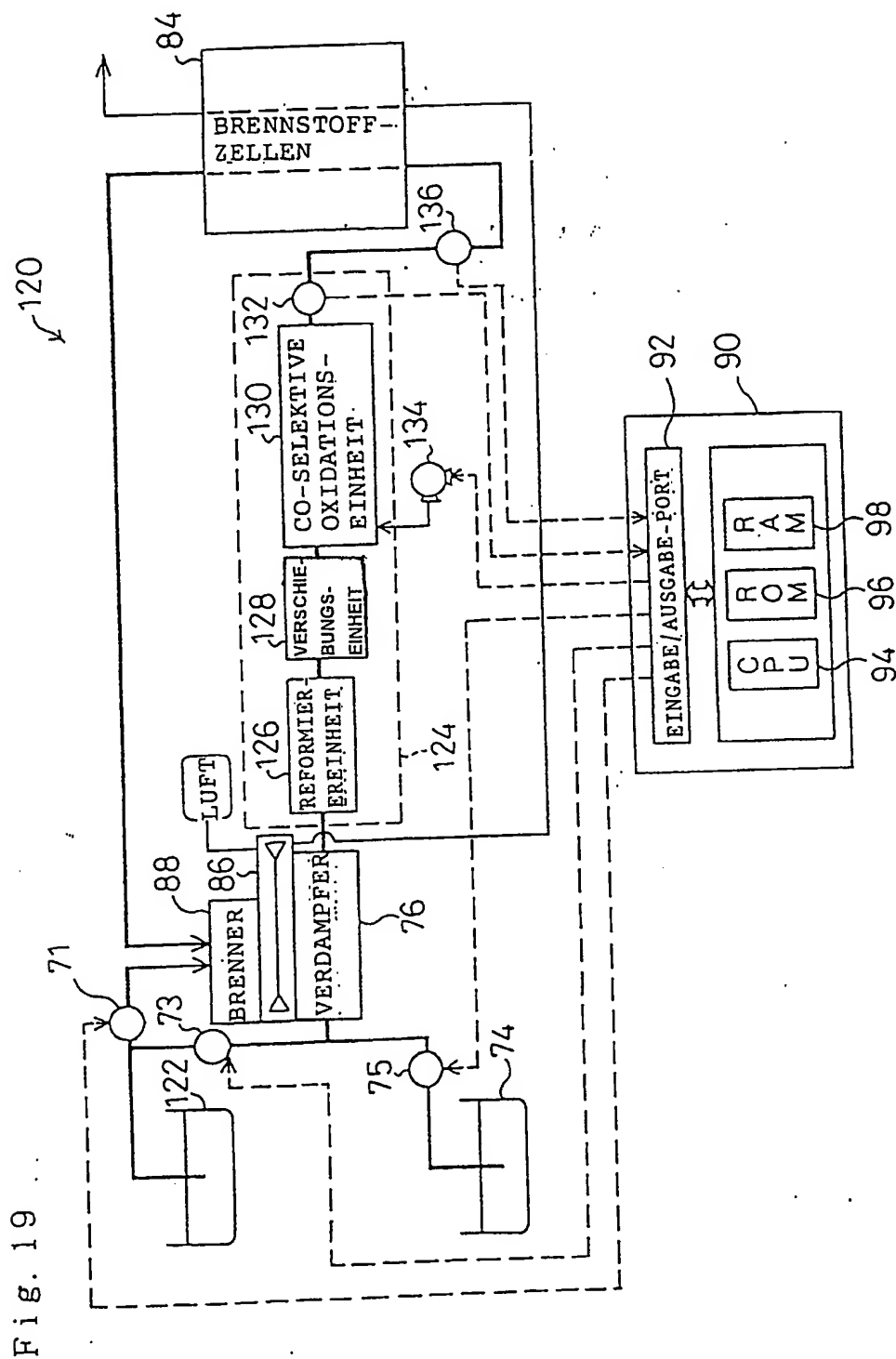


Fig. 20

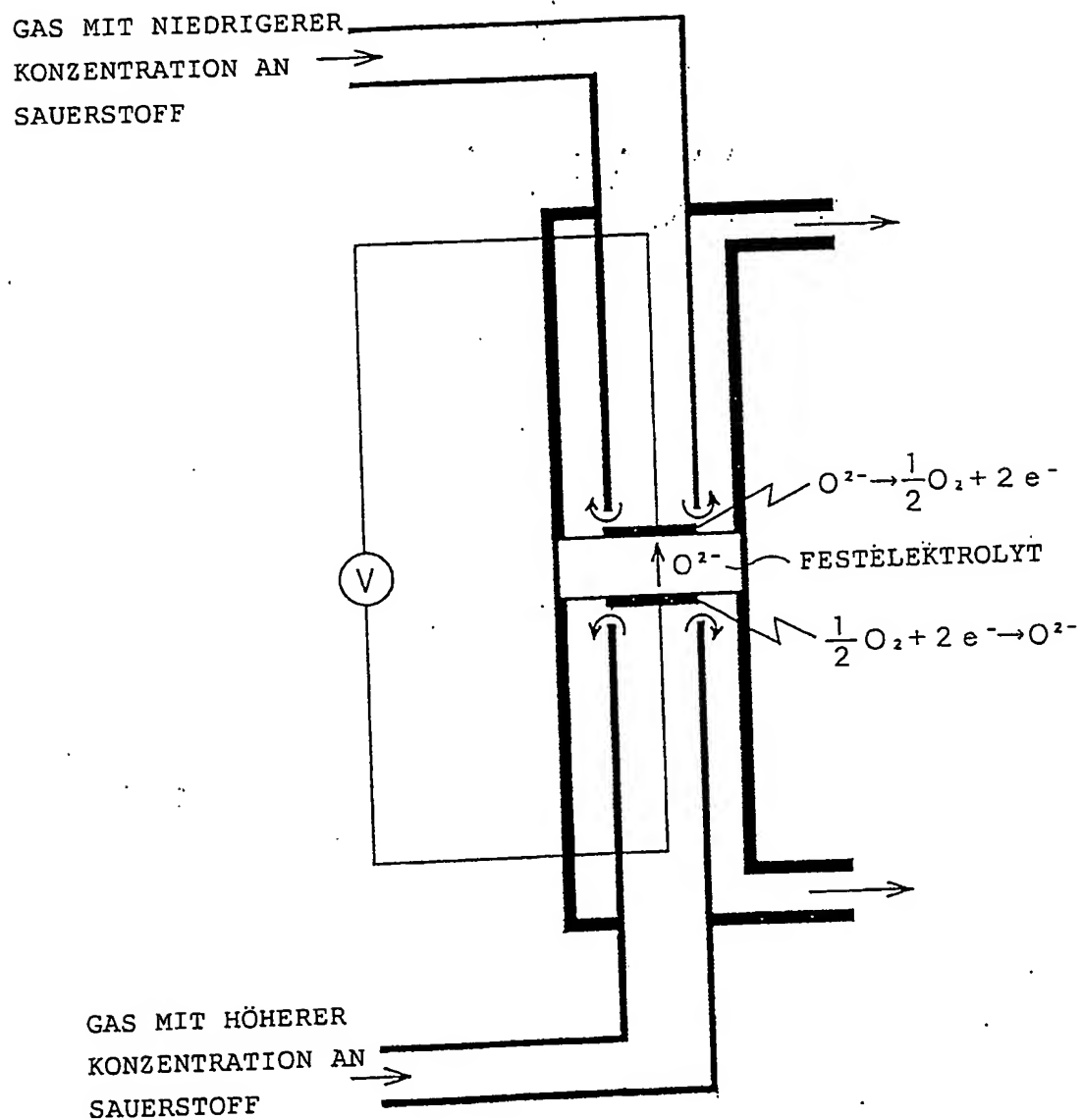


Fig. 21

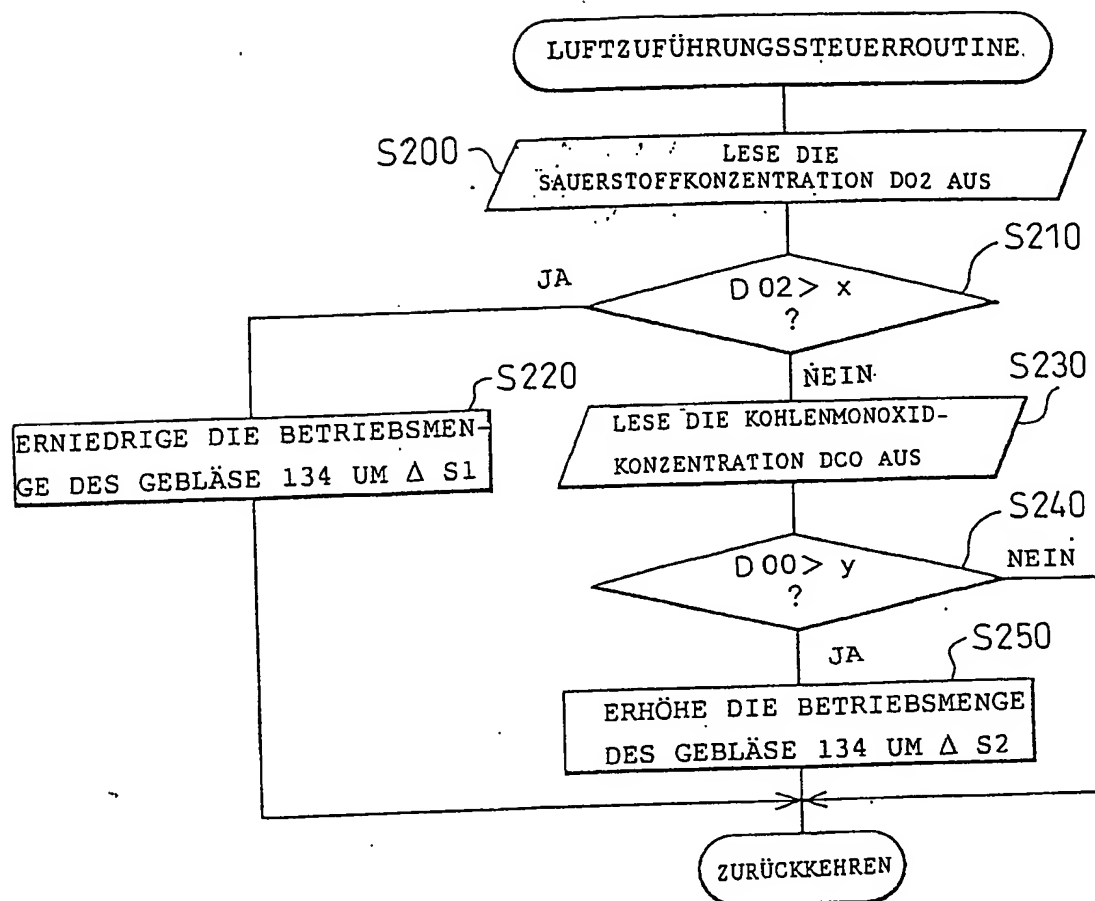


Fig. 22(A)

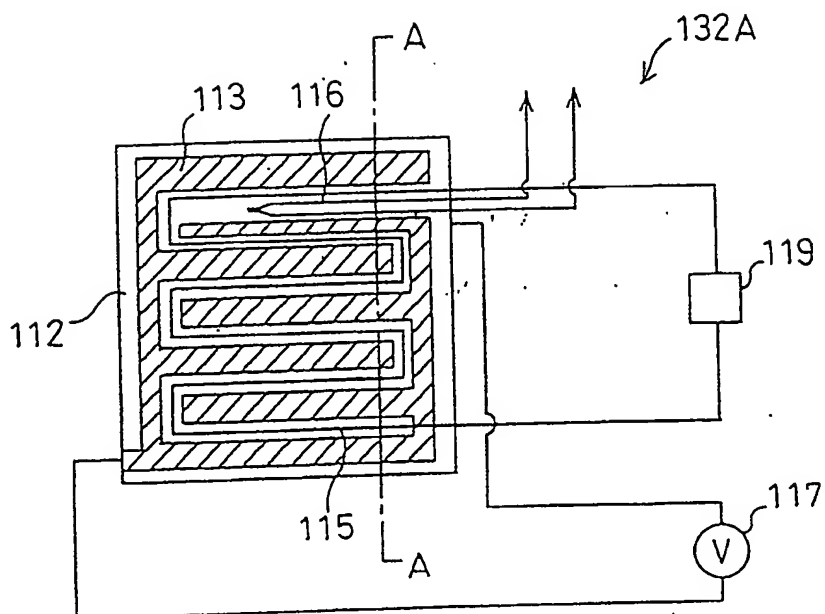
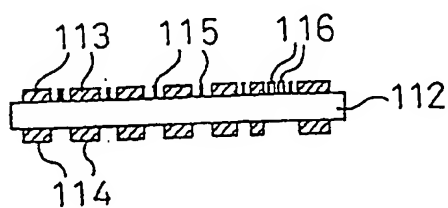


Fig. 22(B)



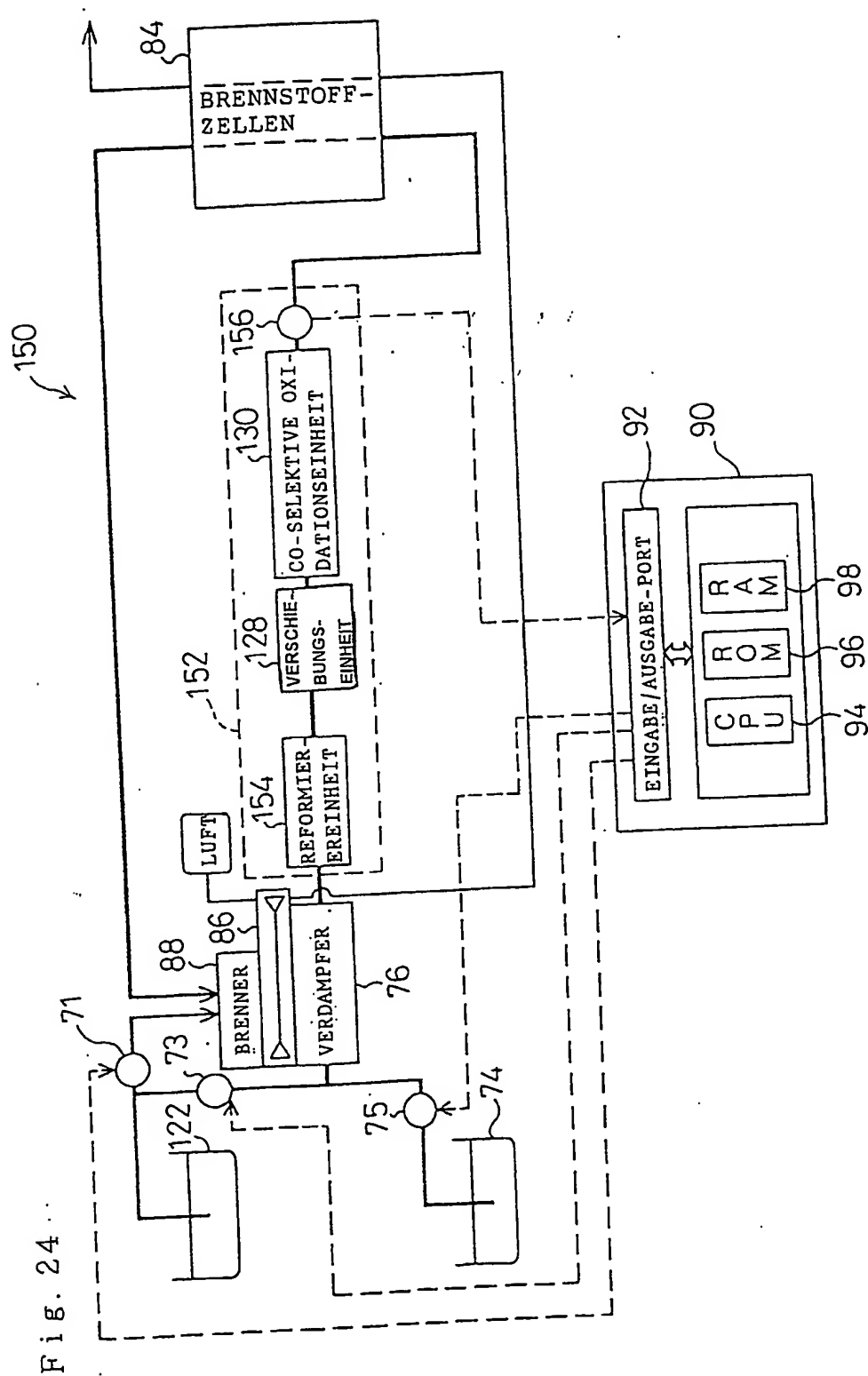


Fig. 25

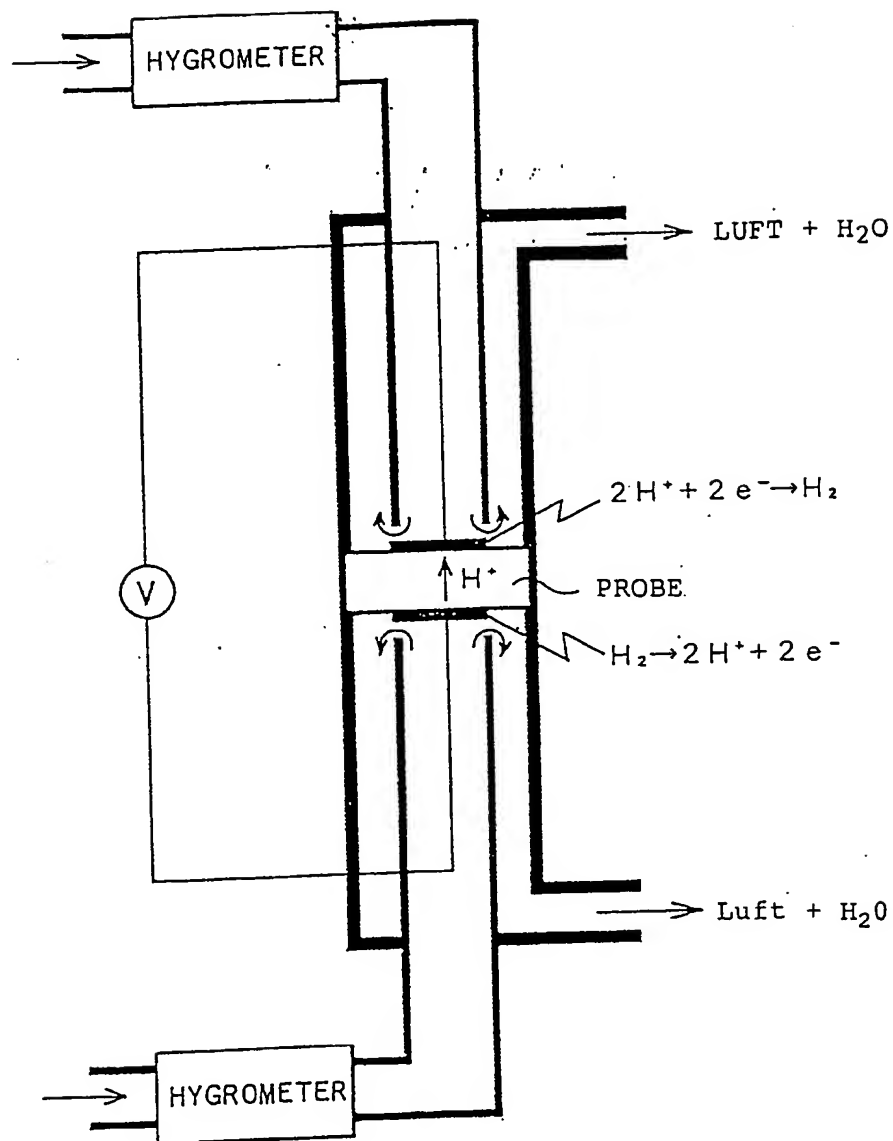


Fig. 26

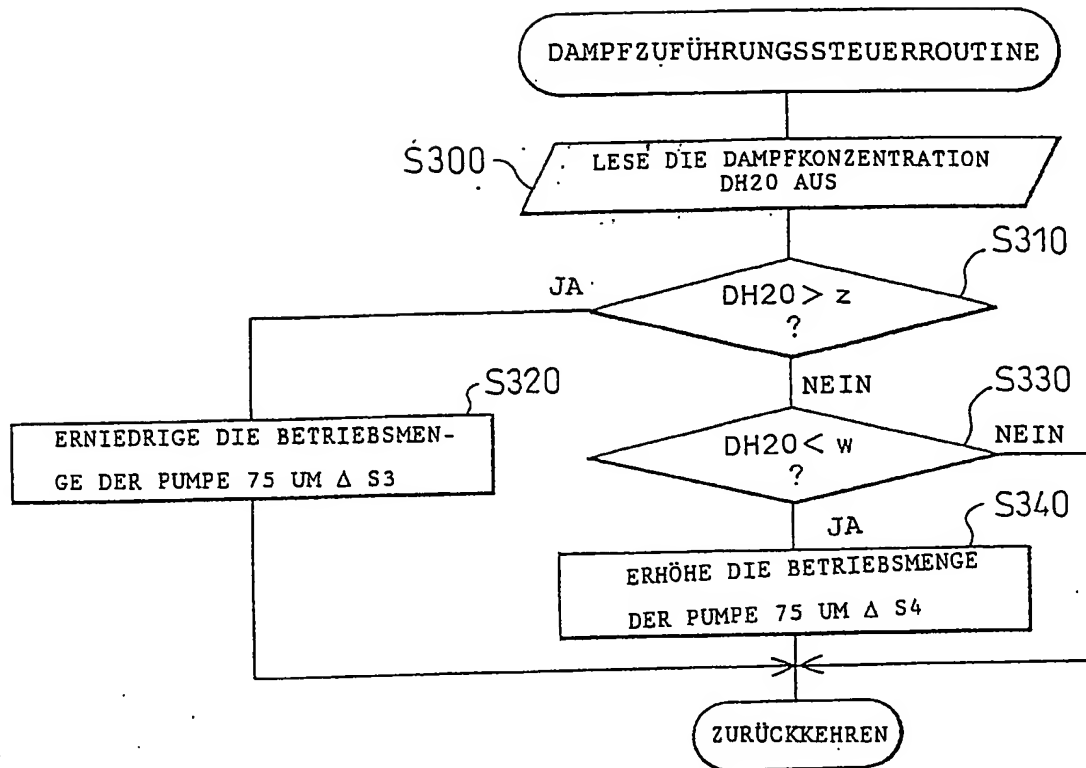


Fig. 27.

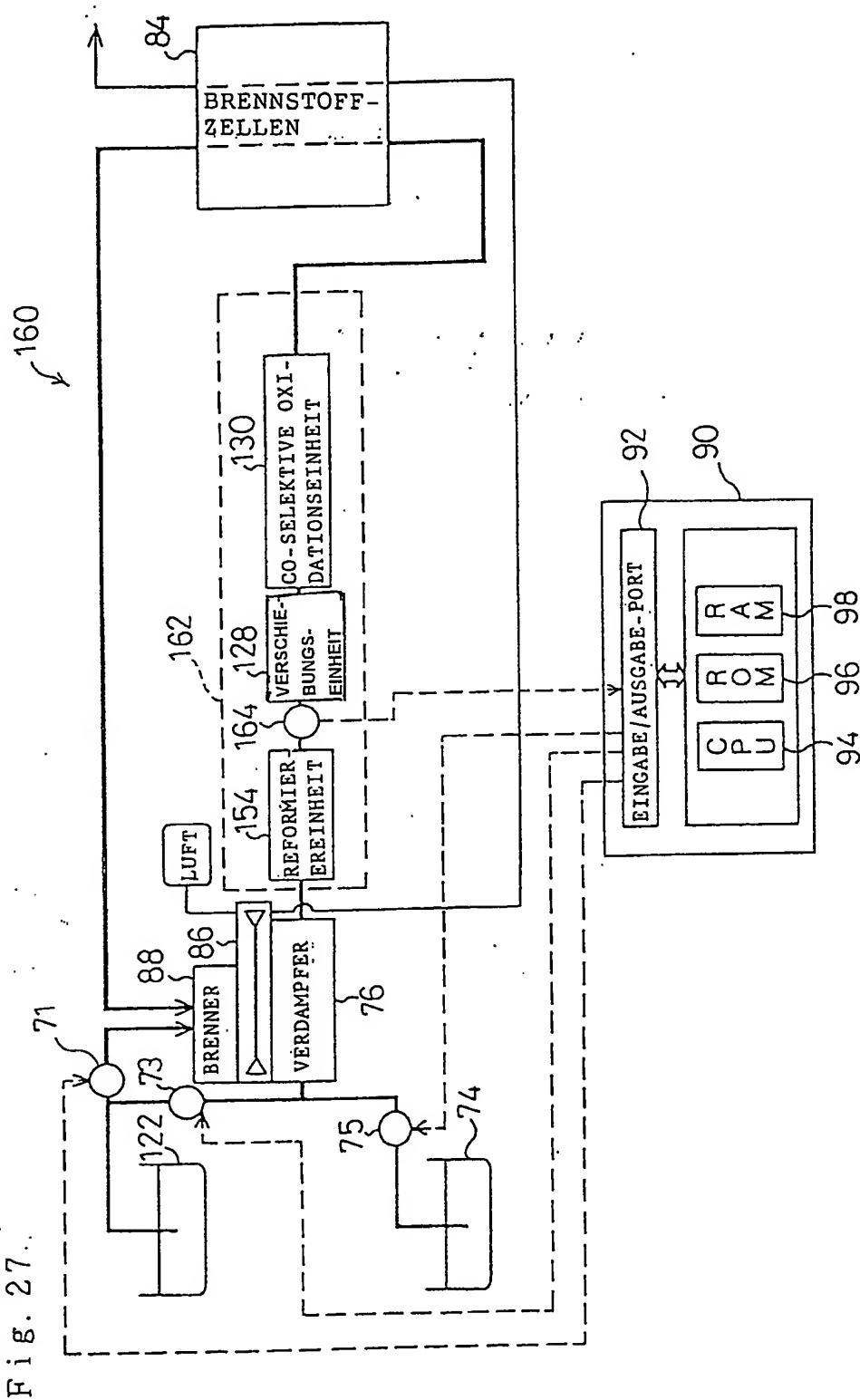
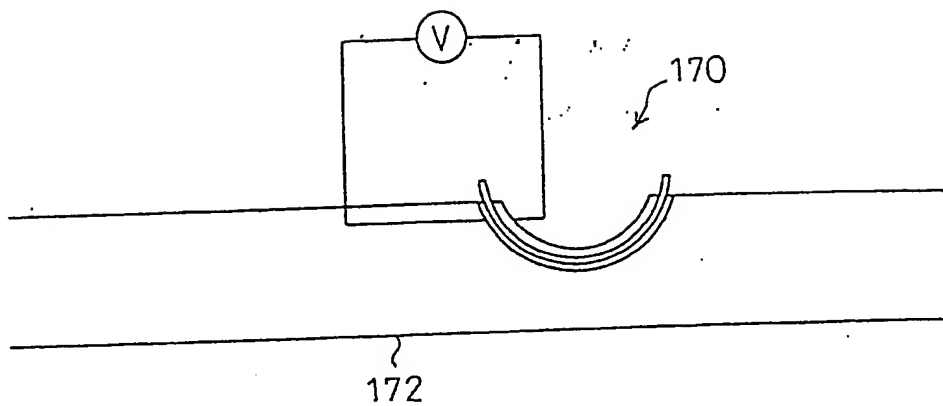


Fig. 28



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.